This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

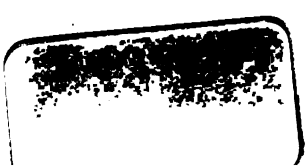
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Chem. Per 7.
Per 1693 e 136



ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von

L. Bley und **H. Ludwig.**

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
—
1866.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXV. Band.
Der ganzen Folge CLXXV. Band.

Unter Mitwirkung der Herren

Begemann, Boehnke-Reich, Bonnewyn, Feldmann, Geuther, Hallier, Hampe, Herüus, Hirschberg, Kraut, Landerer, Löhr, Rammelsberg, Rieckher, Schacht, Ulex, Wittstein

herausgegeben

von

L. Bley und **H. Ludwig.**

RADCLIFFE LIBRARY UNIVERSITY 8 JAN 83 OXFORD

H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

I. Biographie.

Heinrich Rose; von Rammelsberg ..... Seite 1

II. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Bericht über die auf die Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung pro $18^{64}/_{65}$ eingegangene Abhandlung aus Coblenz 19
Neue Preisaufgabe der Hagen-Bucholz'schen Stiftung für die Gehülfen für das Jahr $18^{65}/_{66}$ 25
Bericht über die Preisfrage der Lehrlinge 26
Preisaufgabe für die Zöglinge der Pharmacie für das Jahr $18^{65}/_{66}$ 28
Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren. I. Ueber die Essigsäure; von A. Geuther 29
Ueber die verschiedenen Methoden der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium und über ihre Anwendbarkeit bei der Untersuchung verschiedener Opiumsorten; von Dr. C. Schacht, Apotheker in Berlin 50
Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche; von G. H. Ulex 72
Zur sanitätspolizeilichen Revision technischer Gewerbestätten; von A. Hirschberg in Sondershausen 80
Beiträge zur Toxikologie; mitgetheilt von C. Begemann in Hannover 112
Zur Hebung der Pharmacie 113

III. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Naturproducte der Jonischen Inseln; von Dr. X. Landerer ... 115
Vulkanische Insel Mylos und eine Theiotherme daselbst; von Denselben 118
Ueber die Schlacken des Laurion-Gebirges; von Demselben ... 121

IV. Monatsbericht.

Verwendung von Oel zu hydraulischen Cementen S. 123. — Kitt, der in Wasser und Feuer aushält 123. — Diamantkitt 124. — Collodium als Firniss 124. — Künstliches Kautschuk 124. — Siccatif für Oelfarben 125. — Auflösung von Harzen, namentlich von Copal, in Aceton zur Herstellung geistiger Firnisse 125. — Bereitung des sogenannten Ostindischen Pflanzenpapiers, eines guten Klebmittels 126. — Tinte zum Zeichnen der Wäsche 126. — Bleichen der Leinwand mittelst Chlor 127. — Mittel gegen das Verfaulen des Holzes

Seite

III. Monatsbericht.

Apparat zur Destillation im luftverdünnten Raume S. 262. — Untersuchungen über die Mineralwässer, besonders über die Ursachen ihrer heilenden Eigenschaften 264. — Ueber die Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen 266. — Arsengehalt der Salzsäure und Reinigung derselben 276. — Nahrungsmittel der Hefe und deren relativer Werth 278. — Fehler bei der Ablieferung des Spiritus nach dem Rauminhalt 281. — Dichtung der Spiritusfässer 281. — Rothweinverfälschung 282. — Zunahme der Säure im Biere bei freiem Luftzutritt 282. — Phosphorsäurebestimmung im Biere 284. — Untersuchung des Bieres auf Aloë 286. — Fassglasur für Bierbrauer 286. — Ein neuer Fall der Aetherbildung 286. — Allgemeine Eigenschaft der Aether 287. — Viertel-kohlensaures Aethyloxyd 288. — Ueber einige Reactionen des Monochloräthers 290. — Diäthylsulfan 292. — Triäthylsulfinjodür 293. — Ueber die acetopyrophosphorige Säure 293. — Cyanessigsäurebromid und Bromessigsäurecyanid 295. — Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelkohlenstoff 295. — Vorsichtsmassregeln gegen Gasexplosionen 296.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXV. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Biographie.

Heinrich Rose;

von

Rammelsberg.

Am 27. Januar 1864 verlor die Wissenschaft durch den Tod einen ihrer ältesten und thätigsten Vertreter, *Heinrich* Rose, dessen grosse Verdienste durch die edelsten Charaktereigenschaften des Mannes getragen und gehoben erscheinen. Sein Gedächtniss in unserm Kreise zu feiern, sei dem jüngeren Fachgenossen am heutigen Tage das Wort verstattet.

Die chemischen Arbeiten H. Rose's, welche einen Zeitraum von fast 50 Jahren umfassen, sind grösser an Zahl und Umfang, als die vieler andern Chemiker. Sie gehören ausschliesslich dem Gebiete der Chemie selbst und überwiegend dem unorganischen Theile derselben an, und sie tragen vorherrschend den analytischen Charakter, denn es tritt in allen als Hauptaufgabe die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, also das analytische Moment hervor. Dadurch haben sie das Gepräge der Abgeschlossenheit und Schärfe erhalten, welches ihnen für alle Zeiten hohen Wérth verleiht und sie den ähnlichen Arbeiten der berühmtesten Zeitgenossen würdig zur Seite stellt.

In der Richtung, welche H. Rose's wissenschaftliche Thätigkeit genommen hat, spiegelt sich unverkennbar der *Einfluss* seines grossen Lehrers Berzelius, dessen Streben unablässig der genauen Festsetzung der Verbindungsverhältnisse zwischen den Körpern zugewendet war. Die

Arbeiten Beider sind in gleichem Grade klar, consequent und abgeschlossen, sie lassen die Resultate mit Sicherheit erkennen und gelten daher mit Recht als feste Grundlagen in dem grossen Bau des chemischen Wissens. Dennoch hat die geistige Anlage beider Männer ihren Forschungen einen andern Stempel aufgedrückt, der deutlich wird, wenn man das, was sie geleistet haben, in seiner Gesammtheit betrachtet und vergleicht, weil man alsdann erkennt, dass H. Rose das Gebiet seiner Thätigkeit enger begrenzt, den Ausbau des empirischen Theiles mit Vorliebe gefördert, hier aber auch mit aller Kraft nach erschöpfender Behandlung des Gegenstandes gestrebt hat.

Sein Name ist an die analytische Chemie für immer geknüpft und kein Anderer kann sich gleicher Verdienste um diesen Theil der Wissenschaft rühmen. Er hatte das Glück gehabt, in seiner Jugend noch Zeuge zu sein von Klaproth's Wirksamkeit, aber die Periode, in welcher der Begründer der Mineralchemie seine zahlreichen Arbeiten ausführte, war damals schon vorüber, und es ist kaum anzunehmen, dass Klaproth persönlich von wesentlichem Einfluss auf H. Rose gewesen sei. Klaproth und seine Zeitgenossen unter den Chemikern, welche eine ähnliche Richtung verfolgten, Vauquelin, Stromeyer u. A., waren, dem Entwickelungsgange der Wissenschaft gemäss, auf einer mehr einseitigen Bahn vorgeschritten; fast ausschliesslich mit den Thatsachen beschäftigt, nahmen sie geringen Antheil an der Begründung und Ausbildung der chemischen Gesetze und Theorien, welche von Lavoisier und Berthollet hervorgerufen, von Dalton, H. Davy und Berzelius später zu einem wissenschaftlichen Lehrgebäude zusammengefügt wurden.

H. Rose hat als Schüler Berzelius' in allen seinen Arbeiten davon Zeugniss gegeben, dass die Aufgabe des Chemikers über die Feststellung der Thatsachen hinausgehe, dass die Chemie mehr als eine Kunst sei, dass

die Wissenschaft den inneren Zusammenhang der Erscheinungen zu suchen und die Gesetze nachzuweisen habe, welche das chemische Verhalten der Körper zu einander beherrschen. Ein grosser Theil seiner Untersuchungen ging aus theoretischen Fragen hervor, und er hat zu verschiedenen Zeiten seine Ansichten über Gegenstände des speculativen Gebiets dargelegt und entgegenstehende bekämpft.

Wer es unternimmt, ein Bild aller Arbeiten eines der fleissigsten Chemiker zu entwerfen, die ohne Unterbrechung innerhalb eines Zeitraums von fast 50 Jahren vorliegen, und deren innerer Werth sie zu den hervorragendsten in dieser langen Periode macht, der hat die Aufgabe, die Geschichte der Wissenschaft in dieser Zeit zu schreiben. In gewissem Sinne stellen H. Rose's Arbeiten das Fortschreiten der unorganischen Chemie seit dem Jahre 1820 dar, in ihrem analytischen Theile unbezweifelt, aber für den Chemiker ist eine historische Detailzeichnung dieser Art kein Bedürfniss, denn ihm sind die Resultate im Allgemeinen sehr wohl bekannt, und alle Einzelnheiten findet er in den Annalen von Poggendorff und in den Schriften der Berliner Akademie der Wissenschaften. Für unsern Zweck genügt es, den Umfang von H. Rose's wissenschaftlicher Thätigkeit, in einen engeren Rahmen gefasst, zu schildern, den Einfluss hervorzuheben, den er auf die Entwickelung der Chemie ausgeübt hat, und dadurch sein Andenken zu feiern.

Insoweit aber die frühere Jugend und äussere Verhältnisse überhaupt auf die wissenschaftliche Laufbahn eines Mannes von wesentlichem Einfluss sind, ist auch ein Blick auf jene für die Charakteristik H. Rose's von Interesse. Er war am 6. August 1795 in Berlin geboren. Sein Vater und Grossvater, beide Valentin Rose, der Jüngere und der Aeltere, waren Apotheker, gehörten also einem Stande an, in welchem damals fast ausschliesslich die wissenschaftliche Chemie gepflegt wurde, denn die Universitäten, wenn sie auch Gelegenheit gaben, chemi-

sche Vorlesungen zu hören, entbehrten doch der öffentlichen Laboratorien, also des wesentlichsten Lehrmittels, und so waren die pharmaceutischen Laboratorien fast der einzige Ort für chemische Arbeiten. Aus ihnen sind wissenschaftliche Untersuchungen von unvergänglichem Werth hervorgegangen, die den Namen ihrer Urheber in die Welt trugen und öfters ihm einen Glanz verliehen, welcher in dem nächsten Kreise ihrer Mitbürger ungeahnt blieb. So hat Carl Wilhelm Scheele, ein Deutscher von Geburt, in Schweden Apotheker, eine einfache und unscheinbare Persönlichkeit, in dürftigen Verhältnissen und mit den geringsten Hülfsmitteln es verstanden, Entdeckungen in der Chemie zu machen, deren Zahl und Bedeutung ihn neben Priestley und Lavoisier unter die ersten Chemiker des 18. Jahrhunderts stellen, aber als die Kunde von diesen Entdeckungen in Schweden und im Auslande sich verbreitete, wussten Wenige nur, dass sie von einem armen Apotheker der kleinen Stadt Köping am Mälarsee herrührten.

Auch die beiden Vorfahren H. Rose's sind als verdienstvolle Chemiker ihrer Zeit bekannt; der Grossvater ist der Entdecker der nach ihm benannten leichtflüssigen Legirung; V. Rose d. J. aber hatte in Klaproth, der als Gehülfe in des Vaters Geschäft thätig war und nach dessen Tode die Verwaltung desselben und die Erziehung des Sohnes übernahm, ein treffliches Vorbild; ihm verdankt man die Analyse von Salzen, die erste Kenntniss des Natronbicarbonats, die Anwendung des salpetersauren Baryts zum Aufschliessen alkalihaltiger Silikate, die erste gute Feldspathanalyse, den Beweis der Abwesenheit des Schwefels im Aether, die Constatirung der Brenzweinsäure, eine Methode zur Auffindung des Arseniks u. s. w.

So war es natürlich, dass auch H. Rose sich dem Berufe zuwandte, der damals das chemische Studium in praktischer Form fast allein ermöglichte. Er trat, nachdem er den Vater schon 1807 verloren hatte, im Jahre

1812 als Lehrling in die Lichtenbergische Apotheke in Danzig ein und war Zeuge der Leiden und Drangsale, welche die Belagerung der Stadt 1813 in ihrem Gefolge hatte. Gleich vielen andern Jünglingen nahm er 1815 an dem Feldzuge gegen Napoleons wiedererstandene Herrschaft Theil, und so finden wir ihn in Paris, sehen ihn die persönliche Bekanntschaft der Koryphäen unter den französischen Chemikern, eines Berthollet, Vauquelin, Thénard, Gay-Lussac machen, welche sich damals in Arcueil zusammenfanden, im folgenden Jahre aber treffen wir ihn in einer Apotheke zu Mitau in Kurland, wo er im Umgang mit Theodor von Grotthus unzweifelhaft Anregung zu wissenschaftlichem Streben fand. Auf einer Reise über Petersburg nach Schweden im Jahre 1819 fühlte er sich in Stockholm von Berzelius in dem Grade angezogen, dass er dem praktischen Beruf entsagte, längere Zeit dort blieb und unter des grossen Chemikers Augen mit vollem Eifer sich der Wissenschaft hingab, welche seitdem die Aufgabe seines ganzen Lebens wurde. Nachdem er 1820 in Kiel mit der Dissertation: „*De Titanio ejusque connubiis*" promovirt worden und seine chemischen Arbeiten in Stockholm vollendet hatte, kehrte er 1822 nach Berlin zurück, habilitirte sich hier als Privatdocent, wurde demnächst ausserordentlicher und 1835 ordentlicher Professor. Sein wissenschaftlicher Ruf, sein Eifer als akademischer Lehrer, im Verein mit seiner edlen Persönlichkeit, zogen Tausende von Schülern herbei, denen er durch gediegene Vorträge, durch praktische Anleitung im Laboratorium Lust und Liebe zur Wissenschaft einzuflössen verstand, und die in warmer Verehrung dem unermüdlich thätigen Lehrer und Freunde zugethan waren.

Wenn man die wissenschaftlichen Arbeiten H. Rose's nach den grösseren Gebieten zu sondern versucht, denen sie angehören, so treten zunächst hervor diejenigen, welche

den Charakter von chemischen Special-Untersuchungen überhaupt haben und bei weitem zum grössten Theil unorganischer Natur sind; ihnen schliessen sich solche an, welche allgemeine und theoretische Fragen behandeln. Sodann sind es jene zahllosen Versuche, welche die qualitative und quantitative Scheidung der Körper zum Zweck haben und sich mit dem Besten von dem, was andere Chemiker auf diesem Gebiete geleistet haben, in seinem Handbuch der analytischen Chemie in systematischer Folge vereinigt finden. Es ist dieser Theil seines Wirkens allein schon von solcher Bedeutung, dass er H. Rose's Namen für immer an die Geschichte der Wissenschaft knüpft. Zahlreiche und wichtige Mineralanalysen, welche wir ihm verdanken, sind gleichsam die Belege für die praktische Gewandtheit und Schärfe in der Anwendung oft scharfsinnig erdachter analytischer Methoden.

Im Bereiche der unorganischen Chemie giebt es eigentlich keinen Körper, mit dessen Verbindungen H. Rose nicht zu irgend einer Zeit sich beschäftigt hätte, allein seine grösseren Arbeiten haben wir beim Schwefel, Phosphor, Titan, Tantal, Niob und den Verbindungen des Ammoniaks und des Wassers zu suchen.

Das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen andere Körper hat H. Rose zuerst untersucht, und insbesondere führten ihn die Verbindungen, welche aus der Einwirkung der Säure auf gewisse flüchtige Chloride entstehen, zu der Entdeckung der Acichloride. Denn bis dahin hatten die Chemiker allgemein angenommen, dass wenn ein solches Chlorid durch Wasser zersetzt, Chlorwasserstoffsäure und eine Sauerstoffverbindung des Radicals von bekannter Zusammensetzung liefert, die der Chlorverbindung daraus unmittelbar folgt, beide mithin proportionale oder analoge Verbindungen sind. H. Rose bewies aber, dass in gewissen Fällen dieser Schluss nicht richtig ist, und dass solche Chloride Sauerstoff enthalten, dass sie Verbindungen von Superchloriden und den entsprechenden Säuren der betreffenden Radicale sind, und

dass man die Chloride selbst gar nicht gekannt habe. Die erste Entdeckung dieser neuen Classe von chemischen Verbindungen, welche er Acichloride nannte, ward von ihm an der dunkelrothen flüssigen Chromverbindung gemacht, und dann zeigte er, dass die vermeintlichen Superchloride des Molybdäns und Wolframs Verbindungen von solchen mit Molybdän- oder Wolframsäure sind. Als er dann aus der wasserfreien Schwefelsäure und Chlorschwefel einen Körper darstellte, dessen Verhalten gegen Wasser verleiten könnte, ihn für ein der Säure entsprechendes Superchlorid des Schwefels zu halten, wies er auch hier eine Verbindung von Chlorschwefel und Schwefelsäure nach und zeigte dann, dass dieses Acichlorid sich mit den Acichloriden von Selen, Phosphor und Zinn zu Körpern eigenthümlicher Art verbindet, welche man aus wasserfreier Schwefelsäure und den Chloriden von Selen, Phosphor oder Zinn erhält.

Seitdem Walter, von Dumas' Ideen über Substitution geleitet, die Acichloride als Säuren ansah, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt sei, wurde die Constitution dieser Körper ein Gegenstand der Controverse, wobei H. Rose ausführlich die Gründe entwickelte, welche gegen eine Vertretung von Sauerstoff durch Chlor sprechen.

Ueberhaupt hat sich H. Rose mit den Verbindungen des Schwefels und Chlors sehr viel beschäftigt, und namentlich die Existenz von Dumas' höherer Chlorverbindung bekämpft; aber obgleich damals Berzelius seiner Beweisführung nicht beitrat, ist die Frage doch in neuerer Zeit durch Carius zu seinen Gunsten entschieden. Von grossem Interesse sind seine Versuche über die Einwirkung des Chlors auf gewisse Schwefelmetalle, denn sie haben krystallisirte Körper kennen gelehrt, welche aus flüchtigen Chloriden (z. B. von Zinn, Titan) und einem der schwefligen Säure proportional zusammengesetzten Chlorschwefel bestehen. Aus der Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Stickstoffoxyd erhielt er eine

der Zunahme des Wasserstoffs und mit der stärkeren Verdichtung die basische Natur der Verbindung mehr hervortrete, während der Sauerstoff in umgekehrter Art mit zunehmender Menge die sauren Eigenschaften der Oxyde steigere. H. Rose charakterisirte schon damals die Kohlenwasserstoffe als eine vierte Gruppe, aber lange nachher erst entwickelte sich die Idee, dass die Radicale der Wasserstoffverbindungen dieser vier Gruppen, verschieden durch die Zahl der Verwandtschaftseinheiten, die sie ausdrücken, als ein-, zwei-, drei- und vierwerthige (atomige) zu unterscheiden seien, oder die Grundlage der Typentheorie.

Die Arbeiten über das Phosphorwasserstoffgas gaben H. Rose Anlass, die Salze der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure gründlich zu untersuchen. Was wir heute von ihrer Zusammensetzung, ihrem Wassergehalt und ihrer Zersetzung in höherer Temperatur und durch starke Basen wissen, danken wir ihm, wie er denn auch die Ansichten von Dulong und von Wurtz, die Constitution beider Säuren betreffend, gründlich erörterte. Für die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gab er unterscheidende Reactionen und lehrte unlösliche Doppelsalze kennen, die beim Glühen phosphorsaurer Erden mit kohlensauren Alkalien entstehen.

Das Antimon, in seinem chemischen Verhalten eines der interessantesten Metalle, bot ihm ebenfalls Stoff zu neuen Versuchen. Die Chlor- und Schwefelverbindungen, die lange streitige Natur des sogenannten Mineralkermes, die verschiedenen Zustände des Schwefelantimons, sein Verhalten gegen Alkalien, sind von ihm selbst, die antimonsauren Salze unter seinen Augen von Hefftter in einer schönen Arbeit untersucht worden.

Ungemein zahlreich sind H. Rose's Arbeiten über die Verbindungen des Ammoniaks mit Salzen und mit flüchtigen Chloriden (Zinn, Titan, Phosphor, Schwefel u. s. w.). Er entdeckte jene merkwürdigen Körper, welche aus der Wirkung des Ammoniaks auf wasserfreie Säu-

ren (Schwefelsäure, schweflige Säure, Kohlensäure) hervorgehen und durch ihre Reactionen beweisen, dass sie eine andere Constitution als die gewöhnlichen Ammoniaksalze haben, wiewohl trotz der Arbeiten von Regnault, Jacquelin und Woronin diese Frage noch nicht erledigt ist.

Unter den elektronegativen Metallen hat H. Rose dem Titan seine Aufmerksamkeit am frühesten zugewendet, aber auch später sich noch vielfach mit ihm beschäftigt. Er lehrte die reine Titansäure kennen, ihre Scheidung vom Eisen, ihr Verhalten gegen Alkalien und Säuren, wandte zur Darstellung des Schwefeltitans zum ersten Male Schwefelkohlenstoff an, bestimmte das Atom*gewicht* durch die Analyse des Chlorids, und untersuchte die verschiedenen Zustände der natürlichen und künstlich dargestellten Titansäure, und deren in der Hitze unter Zunahme der Dichte erfolgenden Uebergang der einen Modification in die andere, so dass man die meisten Thatsachen, welche die Verbindungen des Titans betreffen, seinen Arbeiten verdankt. Er überzeugte sich dabei von der grossen Aehnlichkeit der Titan- und Zinnsäure, und vermehrte die Kenntniss von den Eigenschaften dieses Oxyds, an welchem Berzelius zuerst die Isomerie nachgewiesen hatte, sehr wesentlich, insofern er unterscheidende Reactionen für die beiden Arten Zinnsäure angab, und auch an den Schwefel- und Chlorverbindungen sehr interessante Beobachtungen machte.

Dass krystallisirte Kieselsäure, d. h. Quarz, in Pulverform schon vor dem Schmelzen amorph wird, hat er noch in den letzten Jahren gefunden, und Betrachtungen über die Bildung der granitischen Gesteine daran geknüpft; auch das Verhalten der Silikate gegen Säuren und die Beschaffenheit der abgeschiedenen Kieselsäure ist von ihm in analytischer Beziehung sehr gründlich untersucht worden.

Unter allen Arbeiten H. Rose's ist aber keine von dem Umfange, wie die über das Tantal, welche ihn

zur Entdeckung eines neuen Metalls, des Niobs, ge führt hat.

Im Jahre 1801 hatte Hatchett in einem schwarzer amerikanischen Mineral das Oxyd eines neuen Metall angekündigt, welches er Columbium nannte. Im folgen den Jahre hatte Ekeberg in einigen seltenen schwedi schen und finländischen Mineralien ein Tantaloxyd ge funden, von dessen Selbstständigkeit Klaproth durch einige Versuche sich überzeugte. Später erkannte Wol laston Columbium und Tantal für identisch; der letztere Name wurde beibehalten, und für den Tantalit auch ein deutscher Fundort nachgewiesen, als Gehlen die ver meintliche Pechblende von Bodenmais als Tantalit erkannt hatte. Gahn, Eggertz, Berzelius und Wöhler beschäftigten sich mit den Verbindungen des seltenen Metalls und seinem Vorkommen in der Natur. Wol laston hatte schon Unterschiede im specifischen Gewicht an Tantaliten verschiedener Fundorte bemerkt, G. Rose zeigte sodann, dass die Krystallform des finländischen und schwedischen eine andere ist, als die des Tantalits aus Bayern, Amerika und Grönland, welcher dem Wolfram nahe kommt, in Folge dessen dieser als Columbit von jenem unterschieden wurde.

Der Grund dieser Verschiedenheit konnte ein che mischer sein; die Tantalsäure beider Mineralien war möglicher Weise nicht ein und derselbe Körper. H. Rose unternahm es diese Frage zu lösen, und so entstand jene bewundernswürdige Reihe von Arbeiten, welche ihn seit 1840, also etwa 20 Jahre beschäftigt haben. Es möchte schwer sein, in der Geschichte der Chemie gleich schwie rige, mühevolle und umfangreiche Versuche zu finden Die ungewöhnlichen Schwierigkeiten entsprangen zunächst aus der Seltenheit des Materials, die nur erlaubte mit kleinen Mengen zu arbeiten, weit mehr aber aus dem Mangel an hervorstechenden und unterscheidenden Eigen schaften des Tantals und Niobs und aus gewissen Eigen thümlichkeiten des letzteren, welche eben so neu wie über

raschend waren. Sie waren die Ursache von Zweifeln und Irrthümern, deren Lösung eine Zeit lang unmöglich erschien und welche endlich nur durch unglaubliche Mühe und Ausdauer beseitigt wurden.

Es ist ungemein lehrreich, den Gang dieser in ihrer Art einzigen Arbeit zu verfolgen. H. Rose findet zuerst in dem eigentlichen Tantalit nur eine metallische Säure, die Tantalsäure, im Columbit aber deren zwei, nämlich neben jener noch eine neue, ihr sehr ähnliche, die Niobsäure. Zwei Jahre später gelangt er zu der Ueberzeugung, dass die Tantalsäure des Columbits mit der des Tantalits nicht identisch sei, er nennt sie nun Pelopsäure. Zehn Jahre fast verfliessen, bis es ihm zur Gewissheit wird, dass Niob- und Pelopsäure nichts als verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Radicals sind, und er sieht sich gezwungen, die höhere, die Pelopsäure, fortan als Niobsäure, die niedere, die bisherige Niobsäure, jetzt als Unterniobsäure zu bezeichnen.

Wer sich erinnert, auf welche Art man die Säuren der Tantal- und Niobmineralien isolirt, von Zinn- und Wolframsäure befreit, mittelst Kohle im Chlorstrom in flüchtige Chloride verwandelt, der wird begreifen, dass in dem Verhalten dieser Chloride sich zu allererst die verschiedene Natur jener Säuren kund geben müsse. In der That erhielt H. Rose aus den Columbiten stets zwei an Farbe und Flüchtigkeit verschiedene Chloride, deren Trennung durch eine mehrfache Wiederholung der Operationen mit jedem einzelnen geschehen musste. Das flüchtigere gelbe Chlorid war das des Pelops, das minder flüchtige weisse das des Niobs. Allein bei jenen Versuchen zu ihrer Isolirung traten Erscheinungen ein so räthselhafter Art, dass H. Rose fast verzweifelte, zum Ziel zu gelangen. Erst nach unzähligen Versuchen gewann er die Ueberzeugung, dass beide Chloride ein und dasselbe Metall enthalten, aber dieses Resultat war ein so unerwartetes, dass er sich nur nach sorgfältigster Prüfung aller Umstände entschliessen konnte, es auszuspre-

chen: die Säure des weissen Chlorids, die jetzige Unter niobsäure, könne auf keine Weise direct in die höhere Oxydationsstufe, die Säure des gelben Chlorids, die jetzige Niobsäure, übergeführt werden, und es sei dies nur in direct mit Hülfe des Chlors möglich. Es liegt hier also eine ganz neue Erscheinung vor, welche in den bekannten Thatsachen kein Präcedens hat.

H. Rose hat der wissenschaftlichen Welt nach und nach die Resultate der einzelnen Untersuchungen über die Tantal- und Niobverbindungen vorgelegt und so eine Monographie beider Metalle von seltenem Umfange geliefert.

Wir müssen es uns an diesem Orte versagen, auf die zahlreichen anderweitigen Arbeiten H. Rose's in unorganischen Gebiete der Chemie specieller einzugehen wir heben nur hervor eine Darstellung des Aluminiums aus Kryolith, welche seitdem im Grossen mit Vortheil benutzt wird; die Entdeckung eines niederen grünen Oxyds beim Kupfer, welche seine letzte experimentelle Arbeit war; seine zahlreichen Untersuchungen über die Rolle, die das Wasser bei chemischen Zersetzungen spielt seine Entdeckung der Funkenbildung beim Krystallisiren amorpher arseniger Säure und die sich daran reihenden Versuche über Lichterscheinungen, welche bei molecularen Aenderungen einer chemischen Substanz eintreten, und bisweilen von einer momentanen Wärmeentwickelung begleitet sind.

Auch auf dem Gebiete der organischen Chemie begegnet man H. Rose's Thätigkeit, wiewohl nur vereinzelt. Die Natur gewisser Harze, die Bildung des Aethers namentlich aber die Zusammensetzung der sogenannten Aschenbestandtheile bei Pflanzen- und Thierstoffen, welche nach seiner Ansicht nur zum Theil in oxydirter Form im Organismus enthalten sind, worüber er höchst interessante Versuche angestellt hat, diese und manche andere kleinere Arbeiten sind hier zu nennen.

Bei einem Chemiker von so hohem Rang, wie es H. Rose war, wird die Frage wichtig: Welche Stellung nahm er, den theoretischen Ansichten in der Wissenschaft gegenüber, ein?

Es erscheint natürlich, dass er in dieser Hinsicht dem mit Vorliebe sich zuneigte, was Berzelius mit so grossem Erfolg an chemischen Gesetzen und Theorien geschaffen hatte, und dass die Autorität seines Lehrers und Freundes in der Wissenschaft an ihm einen eifrigen Verfechter hatte. Er hat niemals eine Vorliebe für die speculative Richtung bewiesen, er verhielt sich, manchen Ansichten der neueren Zeit gegenüber, streng conservativ, allein Alle, welche sich seines näheren Umgangs erfreuten, wissen auch, dass er stets ein lebhaftes Interesse *für diese* Ideen an den Tag legte.

Nur über einen für die Theorie freilich hochwichtigen Punct hat er seine Ansichten öffentlich ausgesprochen: über die Atomgewichte der einfachen Körper. Seit L. Gmelin, auf Grund älterer Dalton'scher Anschauungen, die Identität der Aequivalentzahlen und der Atomgewichte, mithin eine Verdoppelung der letzteren, wie Berzelius dieselben festgestellt hatte, beim Wasserstoff, den Salzbildnern, dem Stickstoff, Phosphor, Arsenik etc. annahm, waren viele Chemiker ihm gefolgt. H. Rose erklärte sich mit voller Entschiedenheit gegen eine solche Annahme, erinnerte daran, dass Berzelius die Atomgewichte mit einer seltenen Umsicht festgestellt habe, dass weder das Dulong-Petit'sche Gesetz, noch die Isomorphie wesentliche Aenderungen an ihnen nöthig gemacht hätten; zeigte, wie sehr das in der Chemie nothwendig geltende Princip: Analogie der Eigenschaften verschiedener Körper beruht auf analoger Zusammensetzung, durch Gmelin's Vorschlag verletzt werde, und erläuterte dies durch die Säuren des Phosphors, Arsens und Antimons, die Oxyde des Wismuths, Quecksilbers und Kupfers. Nachdem er schon längst bei den Fahlerzen und ähnlichen Verbindungen Kupfer- und Silber-

sulfuret als isomorph erkannt hatte, sah er hierin und in der specifischen Wärme des Silbers schlagende Gründe für die von ihm schon damals vorgeschlagene Reduction des Atomgewichts vom Silber auf die Hälfte, und jener physikalische Grund, im Verein mit dem höchst basischen Charakter der Oxyde, liess ihn auch für Kalium und Natrium das Gleiche behaupten, eine Aenderung, mit welcher, wie es scheint, Alle jetzt einverstanden sind.

Gay-Lussac's glänzende Entdeckung des Gesetzes der einfachen Volumverhältnisse bei gasförmigen Verbindungen musste nothwendig zu dem Schluss führen, dass die Anzahl der kleinsten materiellen Theile in gleichen Gasvolumen in rationellen und einfachen Verhältnissen stehen, und Avogadro hatte diesen Satz in seiner einfachsten Form ausgesprochen, indem er das Verhältniss der Gleichheit annahm, und zugleich die Gasmolecüle als Atomencomplexe betrachtete. Wäre die mechanische Wärmetheorie schon damals vorhanden gewesen, so hätte Avogadro's Hypothese sicherlich allgemeine Annahme gefunden. Dass sie aber überhaupt in der Chemie, wenn auch nur auf die einfachen Gase beschränkt, Geltung erlangte, ist Berzelius' Verdienst, und jene physikalische Theorie zwingt die Chemiker jetzt, nachdem die abnorme Dichte des Schwefeldampfs sich in hohen Temperaturen auf die normale reducirt hat, Avogadro's Hypothese in ihrem ganzen Umfange beizutreten und zu sagen: die specifischen Gewichte aller Gase sind zugleich ihre Moleculargewichte.

H. Rose hatte von Anfang an seine Lehrthätigkeit besonders auf die analytische Chemie gerichtet; er trug die Grundsätze derselben vor und leitete ein chemisches Practicum. Schon im Jahre 1829 gab er im Interesse seiner Zuhörer und Practicanten ein Handbuch der analytischen Chemie in einem Bande heraus, dem innerhalb 10 Jahren drei neue Auflagen folgten, jede beträchtlich umfangreicher als die frühere, weil er begonnen hatte, alle Scheidungsmethoden selbst zu prüfen, und

dabei eine grosse Zahl besserer an die Stelle der früheren setzte. In dem 1851 in zwei starken Bänden erschienenen „Ausführlichen Handbuch" haben wir es schon nicht mehr mit einem Lehrbuche zu thun, sondern mit einem wissenschaftlichen Compendium, noch mehr aber in der französischen Original-Ausgabe seines *Traité complet de Chimie analytique* (1859—62), dem die Resultate vieler neuen Versuche in seinem Laboratorium einverleibt sind. Nicht ohne Rührung kann man die Stelle der Vorrede lesen, an welcher er sagt: „Ich stehe in einem Alter, in welchem es nicht mehr erlaubt ist, sich Illusionen hinzugeben; ich gehe sicherlich zum letzten Mal an die Revision meines Werkes; ich musste also danach streben, es *so vollkommen* wie möglich zu machen und habe alle Arbeiten des Chemikers auf diesem Gebiete seit acht Jahren geprüft und die Resultate eigener Versuche hinzugefügt. Ich betrachte das Werk viel mehr als ein ganz neues, denn als eine fernere Auflage meines Handbuches".

H. Rose's *Traité complet* hat aber auch in der That nicht seines Gleichen in der chemischen Literatur, was Genauigkeit, Vollständigkeit und streng systematische Anordnung des Stoffs betrifft, und für den Chemiker ist er ganz unentbehrlich. Kaum hatte er diese umfangreiche Arbeit vollendet, als er das deutsche Manuscript für eine sechste Auflage in Druck gab. Aber der Tod ereilte ihn und seine letzten Gedanken waren auf die Revision der eben fertigen Bogen gerichtet. Sein mehrjähriger Assistent Dr. Finkener, im Besitz des handschriftlichen Materials und schon bei der französischen Bearbeitung thätig, lässt sich die Herausgabe angelegen sein.

Die Summe des Neuen, womit H. Rose die analytische Chemie bereichert hat, die von ihm herrührende und von Allen befolgte systematische Methode der qualitativen Analyse machen ihn zu dem Schöpfer der neueren analytischen Chemie. Auf diesem Felde glänzt sein Name unbestritten als der erste.

Aber er hat auch durch seine gediegenen Mineral-

analysen gezeigt, dass er es verstand, bei der praktischen Anwendung der Methoden Sicherheit und Genauigkeit in hohem Grade zu entwickeln. Gleich seine ersten Arbeiten über die Glimmer führten zur Auffindung des Fluors, diejenigen über die Mineralien von der Form des Augits, welche er als Bisilikate erkannte, verliehen dem Gesetz der Isomorphie bei den Mineralien eine eben so grosse Stütze, als die gleichzeitigen Bonsdorff's über die Hornblenden und des Grafen Trolle-Wachtmeister über die Granate. Die Analysen der titanhaltigen Mineralien, der von Zincken bei Tilkerode entdeckten Selenerze, der natürlichen Schwefelantimon- und Arsenik-Verbindungen, die bis dahin ein zum Theil ungelöstes Problem für die Analyse waren (Bournonit, Fahlerz), später die der Tantal und Niob enthaltenden Verbindungen mögen hier aus der grossen Zahl von H. Rose's Arbeiten in diesem Theil der Mineralogie genannt werden.

H. Rose's Verdienste ergeben sich aus dem Umfang und dem Werth seiner Arbeiten, aus der Klarheit, Kürze und Schärfe in der Darlegung ihrer Resultate. Wenn aber auch das Bild seiner wissenschaftlichen Thätigkeit hier vorzugsweise zu entwerfen war, so dürfen doch auch seine grossen Verdienste als Lehrer nicht übergangen werden, denn er hat während 44 Jahre ununterbrochen und mit der grössten Pflichttreue dieses Amt verwaltet und sich eines eben so grossen als dankbaren Zuhörerkreises zu erfreuen gehabt.

Seine Vorlesungen über allgemeine, analytische und pharmaceutische Chemie galten den Studirenden und insbesondere den Pharmaceuten als unentbehrlich; sein einfacher Vortrag, kraftvoll das Wichtige betonend, klar und bestimmt, war nur auf das Verständniss des Stoffes gerichtet, weder von einem glänzenden Apparate, noch von brillanten Versuchen unterstützt; ja es schien fast als lege er besonderen Werth auf die möglichst einfachen

Form der experimentellen Demonstration. Nicht minder prunklos waren die Räume seines Laboratoriums, und doch sind sie Allen unvergesslich, die unter seinen Augen dort gearbeitet haben, wo er wissenschaftlichen Ernst mit Humor in der liebenswürdigsten Weise zu vereinigen wusste.

Das reiche Maass der Liebe und Verehrung aber, welches H. Rose von Allen, die ihm im Leben näher traten, zu Theil wurde, ist ein Beweis, dass seine wissenschaftliche Grösse auf einem edlen Charakter ruhte. Und er war ein solcher edler Charakter im vollsten Sinne, frei und fest in seinen politischen Anschauungen, voll reger Theilnahme für die wechselvollen Zustände des *öffentlichen* Lebens und für das Wohl seiner Mitbürger. Stets bereit, das Verdienst Anderer anzuerkennen, förderte er die Bestrebungen der jüngeren Fachgenossen, selbst mit eigenen Opfern; milde in seinem Urtheil, treu dem gegebenen Wort und seinen Freunden, lebte er voll inniger Liebe im Kreise der Seinigen, in welchen die unerbittliche Hand des Schicksals mehr als einmal eingriff und seinem Herzen tiefe Wunden schlug.

Eine kräftige Gesundheit liess ihn inmitten gehäufter Thätigkeit das Nahen des höheren Alters fast vergessen, und er ahnte nicht, dass ein scheinbar leichtes Unwohlsein in strenger Jahreszeit sich in wenigen Tagen zu der Krankheit entwickeln sollte, die sanft und schmerzlos am 27. Januar 1864 seinem Leben ein Ziel setzte.

Bericht über die auf die Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung pro $18^{64}/_{65}$ eingegangene Abhandlung aus Coblenz,

präsentirt am 11. August 1865.

Auf die Preisfrage:

„Prüfung der nach verschiedenen Pharmakopöen bereiteten narkotischen Extracte auf ihren Gehalt an

Alkaloiden oder sonst wirksamen Bestandtheilen. Wo möglich ist Rücksicht zu nehmen auf verschiedene Jahrgänge der Extracte. Als zu prüfende werden empfohlen: *Extr. Aconiti, Belladonnae, Conii maculati, Digitalis, Hyoscyami* und *Stramonii*. Die Prüfung ist wenigstens auf drei der genannten Extracte auszudehnen",

ist nur eine Abhandlung eingegangen, mit dem Motto:

„Wenn auch der Hindernisse viel, wenn Fehlgriffe uns zwingen die Aufmerksamkeit zu verdoppeln, den Versuch zu erneuern, kühn greif ich und muthvoll das Werk an. Immerhin wartet des Jünglings Entwurf die Feile der Meisterhand".

Der Verfasser stellt „Allgemeine Gesichtspuncte bei der Bearbeitung" auf, wobei er das Alaunerdehydrat zur Benutzung bei der Darstellung der Alkaloide und Glykoside empfiehlt, weil es Vorzüge habe vor der Anwendung von Kalk und Magnesiahydrát, und selbst das Bleioxydhydrat übertreffe in vieler Beziehung.

Farb- und Extractivstoffe fälle es kräftig, die Wirkung des Alaunerdehydrats sei nie eine verändernde oder gar zerstörende. Die meisten der angestellten Versuche sind mit Anwendung des Chloroforms unternommen.

Eine Scheideflasche, mit welcher der Verf. seine Versuche angestellt, hat derselbe eingeschickt.

Der Verf. schickt noch die Bemerkung voraus, dass weder Kochsalz, noch Salmiaklösung wie verdünnte Salzsäure Gerbstoff-Glykosidverbindung aufnehmen, dass neutrale essigsaure Salze sich indifferent verhalten, dass Essigsäure sie löse, bei Zusatz von Weingeist sehr leicht, dass Ueberschuss von Gerbstoff die Löslichkeit erhöhe. Die Prüfung erstreckte sich auf:

I. *Aconitum* oder Eisenhut. Extract aus in der Eifel gewachsenem Kraute nach der *Pharmacopoea borussica Edit. VI.* bereitet, in dem Jahre 1861. Das Extract wurde etwas erwärmt in die Flasche gebracht, 1000 Grm. mit 2000 Grm. Weingeist von 0,83 übergossen, durch-

geschüttelt und bei Seite gestellt. Nach 1tägiger Berührung, unter wiederholter Schüttelung, ward der obere Theil abgegossen und nochmals die Hälfte Weingeistes aufgegeben. Der Verf. beabsichtigte durch diese Behandlung den Alkaloidgehalt in möglichst reiner Form zu concentriren, Extractivstoffe und Salze aber zu entfernen. In der Tinctur fand sich aconitsaures Aconitin, Chlorophyll, Weichharz, wenig Salz und Extractivstoff. Es wurde essigsaures Thonerdehydrat zugefügt, wobei sich in Weingeist lösliches essigsaures Aconitin bildete und aconitsaures Thonerdehydrat. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Krystallform, löst sich leicht in Wasser und besitzt einen säuerlichen zusammenziehenden Geschmack. Beim Versetzen *mit* Schwefelsäure scheidet sich besonders bei Winterkälte Aconitsäure in Krystallform aus. Essigsaure Thonerde wurde dargestellt aus 300 Th. Ammoniakalaun und 360 Th. Bleizucker mit *Aqua destillata* und Filtration. Auf 1000 Gr. Extract wurden 80 Gr. dieser Lösung verbraucht = 20 Gr. Alaun.

Die Tinctur ward vom aconitsauren Alaunerdehydrat abfiltrirt, das Filter mit Weingeist ausgewaschen und zur Extractdicke auf 240 Gr. abgedunstet, in Wasser aufgenommen, erwärmt, um den Weingeist zu entfernen, in die Scheideflasche gebracht, mit der doppelten Menge Wasser nachgespült, mit kohlensaurem Natron übersättigt (120 Gr.) und mit 250 Gr. Chloroform durchgeschüttelt, welche Operation mit 250 Gr. wiederholt ward. Der Chloroformauszug wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, der Rückstand mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, mit Wasser nachgespült, nicht filtrirt, kohlensaures Kali hinzugesetzt, so dass noch saure Reaction bemerkt wurde, bis noch Harz niederfiel, dann vollständig neutralisirt, filtrirt und mit Wasser nachgespült, mit kohlensaurem Natron übersättigt, mit 50 Gr. Chloroform geschüttelt und abgedunstet. Bei der Neutralisation mit Schwefelsäure zeigte weder der Wagner'sche Indicator, noch die Flüssigkeit der

zweiten Salmiakabscheidung eine Reaction. Aether vo 0,720 nahm den Chloroformrückstand auf.

a) 1000 Gr. Extract gaben 3 Gr. Aconitin. Un dasselbe in eine leichter zu dispensirende Form zu brin gen, wird die saure Lösung mit Ammoniak gefällt, de Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, mit Chloroforn geschüttelt, wobei die Hälfte in Lösung blieb, weshall der Verf. die Fällung für nicht praktisch hält.

Um aus dem sauren verdünnten Extracte das Chlo rophyll zu entfernen, will der Verf. dasselbe mit wein geisthaltigem Aether schütteln, bis dasselbe farblos bleibt fürchtet aber dabei ebenfalls Verlust.

b) 1000 Gr. *Extr. Tuber. Aconiti* nach *Edit. VI* der *Pharm. borussica* wurden weiter behandelt, jedoc ohne das Extract zu concentriren und ohne Zusatz vo essigsaurer Thonerde.

Die Ausbeute betrug 9 Gr. Aconitin. Die saur Lösung wurde mit Natron gefällt, Ausbeute 5 Gr., 5 Gr blieben in Lösung.

c) 1000 Gr. Extract, nach der *Pharmac. hollandic* aus trockenen Blättern dargestellt, gaben 6 Gr. Aconitir wovon 3 Gr. in Lösung blieben.

II. *Belladonna.*

a) 1000 Gr. Extract nach der *Pharmac. boruss. Ed. VI.* Jahrgang 1863, aus Kraut von der Montabauerhöhe, ga 6 Gr. Atropin und Spuren von Belladonnin.

b) 1000 Gr. Extract nach der *Pharmac. hollandic* Jahrgang 1864, gab 5,5 Gr. Atropin mit Belladonnin.

c) 1000 Gr. Extract nach der *Pharmac. brittan.*, ga nur 3 Gr. Atropin.

Als am meisten zu empfehlende Art der Alkaloi bestimmung empfiehlt der Verf. die unter a) bei *Extrac Aconiti* angeführte, obschon sie zeitraubend und mül sam sei, gebe sie doch die reinsten Präparate.

III. *Digitalis.*

Die Versuche erstrecken sich:

1) auf maassanalytische Bestimmung des Gerbstoff was ausserhalb der Aufgabe liegt.

2) auf Darstellung des Gerbstoffs, Digitalins und maassanalytische Ermittelung des Verhältnisses des Gerbstoffes zum Glykosid.

3) auf die Abscheidung des Glykosids.

Der Verf. bediente sich des Ammoniakalauns. Ich übergehe die Resultate der nicht zur Aufgabe gehörenden Versuche, sie werden besonders vorgelegt werden. Die Arbeit ist eine schätzbare; würde aber von grösserem Werthe sein, wenn sie auf eine grössere Reihe von Extracten mit grösseren Mengen Material ausgeführt worden wäre. Die Präparate sind sehr rein.

Dem Verfasser ist die silberne Medaille der Stiftung nebst 15 Thlr. für die Versuche bewilligt worden.

Derselbe Verfasser hatte auch auf die früher gestellte Preisfrage: „Ueber die vergleichende Prüfung einheimischer Giftpflanzen auf die wirksamen Bestandtheile von cultivirten wie natürlichen Standorten", welche noch aufrecht erhalten worden ist, eine Arbeit eingesandt mit dem Motto: „Wer recht zu wirken denkt, muss auch das beste Werkzeug haben".

Zu den Versuchen behandelt der Verf. das gut zerstampfte frische Kraut zweimal hintereinander mit so viel Weingeist von 0,890 bei 15° C., dass dasselbe gut bedeckt ist, presst nach 24stündiger Digestion bei 30° C. jedesmal scharf ab, filtrirt, wiederholt das Verfahren und filtrirt durch dasselbe Filter, zieht den Weingeist im Wasserbade ab, dunstet den Rückstand bis zur dicken Extractconsistenz ein, nimmt das Extract mit der doppelten Menge destillirten Wassers auf, filtrirt und wäscht das Filter mit der gleichen Quantität Wasser, als ursprünglich Extract, nach. Das auf dem Filter zurückgebliebene Chlorophyll und die harzigen Theile werden mit einem Gemische von 2 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist von 0,830 bei 15°C. zum dünnen Brei angerührt, durch dichte Leinwand scharf abgepresst, das Abgepresste filtrirt, dem wässerigen Extracte beigemischt und das Ganze zur Trockne gebracht.

Die auf solche Weise dargestellten Extracte enthalten weniger Erdsalze, als die nach der Vorschrift der Preussischen Pharmakopöe bereiteten, ebenso weniger grünes Weichharz, sind von gleichförmiger Beschaffenheit und geben eine klare Lösung. Ersteres wird durch das Ausziehen mit dem stärkeren Weingeist erzielt, das Zweite durch das Anreiben mit einem schwächeren Weingeiste. Das Alkaloidsalz der ganzen Pflanze ist in dem Extracte enthalten, weil dasselbe wie aconitsaures Aconitin, atropinsaures Atropin, in Wasser, wie Weingeist, äusserst leicht löslich ist, sowohl im neutralen als sauren Zustande.

Alle Extracte reagirten sauer. Die Extracte verglich der Verfasser im trocknen Zustande. Er dehnte die Versuche aus auf:

1. Bilsenkraut, *Hyoscyamus niger.*

a) 10000 Gran in der Umgegend von Ehrenbreitenstein wildwachsendes Bilsenkraut, in Blüthe stehend, sammt der Wurzel, gaben 330 Gran trocknen Extracts. Das Chlorophyll umschloss nach angestelltem Versuche 30 Gran. Wurden wie oben angegeben auf Extract behandelt und der Prüfung unterworfen.

b) 7500 Gran angebautes Bilsenkraut, in derselben Wachsthumsperiode gesammelt vom Kräutersammler Hoffmann in Neudorf, gaben 215 Gran Extract, von welchem 20 Gran vom Chlorophyll eingeschlossen waren.

2. Stechapfelkraut, *Datura Stramonium.*

a) 10000 Gran Kraut mit Blüthe oder Wurzel, aus der Nähe von Neuwied, gaben 300 Gran Extract.

b) Dieselbe Menge cultivirtes von Neudorf gab gerade dasselbe Gewichtsquantum an Extract, also 300 Gran.

3. Eisenhutkraut, *Aconitum.*

a) 10000 Gran in der Eifel wildwachsendes sammt den Knollen und Blüthen gab 460 Gran trocknes Extract.

b) 7500 Gran angebautes Kraut mit Knollen und Blüthen gaben 310 Gran an trocknem Extract.

Von Tollkirsche, Schierling und Fingerhut konnte der Verfasser sich nur wildwachsende Pflanzen verschaffen.

Nachdem sich ergeben hat, dass beide eingegangenen Arbeiten ein und denselben Verfasser haben, so wird es zweckmässig sein, die Preisertheilung so zu modificiren, dass man dem Verf. die vergoldet silberne Medaille nebst 35 Thlr. Aequivalent für die Kosten bewilligt, ihn aber auffordert, beide Arbeiten mit grösseren Mengen Material weiter auszuführen, gegen Verheissung weiterer Prämiirung und Ersatz der Kosten.

Verfasser ist Eugen Bombelon aus Bergen auf Rügen, 28 Jahre alt, welcher seine pharmaceutische Laufbahn in Stralsund begonnen und in Bergen fortgesetzt hatte, dann als Gehülfe in mehreren Apotheken, nämlich in Bergen, Opladen, in Leitsch in Lothringen, drei Jahre *lang in Paris* so wie in Solingen conditionirte und gegenwärtig bei Herrn Hofapotheker Schliwa in Coblenz sich befindet.

Neue Preisaufgabe der Hagen-Buchholzschen Stiftung für die Gehülfen für das Jahr $18^{65}/_{66}$.

Als neue Preisfrage wird aufgestellt: Eine Ermittelung fremder Bitterstoffe in dem Biere, namentlich der Quassia, des Bitterklees und Wermuths, durch vergleichende analytische und synthetische Versuche.

Die über die Arbeit sich verbreitende, mit Motto versehene Abhandlung ist nebst verschlossenem *Curriculum Vitae*, Zeugnissen und etwaigen Proben der Resultate bis zum 15. August 1866 an den Oberdirector Medicinalrath Dr. Bley in Bernburg franco einzusenden.

Es wird gewünscht, dass die Preisbewerber die nöthigen chemischen Ermittelungen nicht mit zu geringen Mengen der bitterstoffhaltigen Pflanzentheile unternehmen, sondern von jedem wenigstens einige Pfunde verwenden mögen.

Dr. Bley.

Bericht über die Preisfrage der Lehrlinge.

Die Aufgabe ist die Bestimmung des Eisengehaltes der gebräuchlichsten Eisenpräparate, nebst Ermittelung des specifischen Gewichts der flüssigen bei 15° C.

Es sind 6 Arbeiten eingeliefert worden.

Nro. I. Aus Heydekrug, eingegangen am 21. Januar 1865 mit dem Motto: „Nennt man das Gold der König der Metalle, so muss das Eisen als der bei weitem wichtigste und nützlichste Mann im Staate der Metalle gelten. Es ist die Leiter, auf der Künste und Gewerbe bis zu einer so ausserordentlichen Höhe hinauf gestiegen sind, es ist die Brücke, auf der wir jetzt über Berg und Thal mit einer Geschwindigkeit hinwegfliegen die ans Zauberhafte grenzt. Stöckhardt."

Die Arbeit, welche schon im Januar eingesandt worden ist, während der Ablieferungstermin auf 1. August lautete, ist zwar in theoretischer Hinsicht genügend, nicht aber in praktischer. Der Zweck, welcher besonders die jungen Pharmaceuten zum Selbstarbeiten auffordern soll ist hier übersehen. Analysirt sind nur 2 Eisenpräparate das specifische Gewicht nur bei 3 bestimmt worden. Der Verfasser hat sich die Arbeit gar zu leicht gemacht und kann also nur ein Accessit erhalten.

Verfasser ist Johannes Hecht, 19½ Jahre alt seit 3½ Jahren in der Lehre bei Herrn Apotheker Settegast in Heydekrug.

Nro. II. Aus Jork, mit dem Motto: „*Nunquam retrorsum*", eingegangen am 25. April 1865.

Die Arbeit ist recht praktisch ausgeführt, die Präparate, 16 an der Zahl, sind bis auf die essigsauren Tincturen, welche Absätze von Oxyd zeigen, gut.

Der Verfasser hat den Preis III. *b.* erhalten.

Verfasser ist Hermann Polemann aus Estebrügge im Königreich Hannover, 19 Jahre alt, bereits über 4 Jahre in der Lehre, seit Ostern 1861, also am Schlusse de

Lehrzeit. Der Lehrherr, Herr College Schultze in Jork, hat ein sehr günstiges Zeugniss ertheilt.

Nro. III. Aus Marienburg, 8. Mai eingegangen, mit dem Motto: „Untersuchen und Forschen bilden die sichere Grundlage, das feste Fundament der Chemie, auf dem der Geist durch Gedanken und Schlüsse weiter baut."

Der Verf., Hugo Klemm aus Cöslin in Pommern, Lehrling des Herrn Leistikow in Marienburg, hat sich genannt, was gegen die Form verstösst, die Arbeit selbst ist fleissig ausgeführt, aber auf zu wenige Präparate ausgedehnt, Präparate fehlen ganz, sie zeugt übrigens von guten Kenntnissen, auch der verschiedenen analytischen Methoden. Der Lehrherr bescheinigt die Selbstständigkeit der Arbeit und Eifer, Fleiss und Treue. Dem Verf. ist der Preis Nro. II. zuerkannt.

Nro. IV. Aus Neumarkt, 10. Juli 1865 eingegangen, mit dem Motto: „*Quidquid agis, prudenter agas et respice finem*".

Die Arbeit ist nicht übel, enthält einige Analysen, sonst aber auf zu wenige Präparate ausgedehnt, die Präparate fehlen ganz. Es konnte nur ein Accesit ertheilt werden.

Verf. ist Gustav Ritzmann, geboren in Neumarkt in Schlesien, 17 Jahre alt, in der Lehre bei Herrn Apotheker Kny daselbst, welcher ein günstiges Zeugniss ausgestellt hat.

Nro. V. Aus Dresden, eingegangen am 31. Juli 1865, mit dem Motto: „Nur Beharrung führt zum Ziele. Nur die Fülle führt zur Klarheit."

Die Arbeit ist mit Fleiss und Sorgfalt ausgeführt, die Präparate, von welchen 24 eingesandt sind, sind gut. Das Ganze macht den Eindruck der Sauberkeit und Achtsamkeit. Einige kleine Fehler der Arbeit sind zu entschuldigen. Dieselbe erhält den Preis Nro. III. *a.* Verf. ist Paul Rossberg Leipnitz aus Dresden, seit

2 Jahren im Geschäfte der Salomo-Apotheke des Herrn Collegen Richter in Dresden, der ein lobendes Zeugniss ausgestellt hat.

Nro. VI. Aus Hüfingen, angelangt am 1. August 1865 mit dem Motto: „Stütze zeitig o Jüngling durch heilige Weisheit die Tugend. Wie auch die Reb' an der Ulm' bindet der Winzer im Lenz".

Die Arbeit ist eine sehr fleissige, fast zu weit ausgedehnte, die Analysen sind nicht alle correct, die Präparate, von welchen 80 eingesandt worden sind, meistentheils gut, doch einige Oxydulsalze oxydhaltig. Die Arbeit entspricht am meisten der Aufgabe, erhält also auch den I. Preis.

Verf. ist F. H. Unold, Sohn des Herrn Apothekers Unold in Hüfingen, Grossherz. Baden. Seit 1. October 1862 in der Lehre bei seinem Vater. Das Zeugniss ist günstig und angeblich hat der Verf. die Arbeit selbstständig ausgeführt.

Die Prüfungs-Commission.

Dr. L. F. Bley. Dr. Schlienkamp. Wilms.

Preisaufgabe für die Zöglinge der Pharmacie für das Jahr $18^{65}/_{66}$.

Als neue Preisfrage wird aufgestellt: Prüfung des Wachses, insbesondere des weissen, auf Verfälschungen, mit Rücksicht der bereits bekannten Vorschläge.

Die über die Arbeit sprechende mit Motto versehene Abhandlung ist nebst verschlossenem *Curriculum Vitae* und Zeugnissen und etwaigen Proben der Resultate bis 15. August 1866 an den Oberdirector Dr. Bley in Bernburg franco einzusenden.

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren.

I. Ueber die Essigsäure;

von

A. Geuther*).

I. Abhandlung.

Bereits vor 2 Jahren habe ich über die hier folgende Untersuchung in den „Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1863, p. 281“ kurze Mittheilung gemacht. Ich habe damals, weil es dem Raum und Zweck jener Blätter nicht entsprach, die analytischen Belege weggelassen und nur die Resultate angeführt. Es war meine Absicht, erst ausführlicher zu *berichten*, wenn die Untersuchung bis zu einem gewissen Grade von Vollständigkeit durchgeführt sein würde. Das ist der Hauptsache nach nun der Fall, obwohl noch mancherlei Fragen zu beantworten übrig geblieben sind. Ich habe aber auch noch geglaubt, die Veröffentlichung nicht weiter hinausschieben zu dürfen, als erst jüngst von Wanklyn, dem meine erste Mittheilung ganz unbekannt geblieben sein muss, Angaben gemacht worden sind, welche mit den meinen nicht übereinstimmen. Davon später.

Wenn man von der Ansicht ausgeht, dass die richtigste Gruppirungsweise der Elemente in der Essigsäure durch die Formel:

$$CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$$

veranschaulicht wird **) und demnach die folgenden Formeln die richtigen für die nächsten Abkömmlinge jener sind:

der Sauerstoffsalze: $CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$

der Wasserstoffsalze: $CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \\ \dot{\bar{W}} \end{matrix} \right.$ ***)

*) Abdruck a. d. Jen. Zeitschr. II. 4. (1865.) — Vom Herrn Verfasser gütigst mitgetheilt. Die Red.

**) $C = 12$ $O = 8$.

***) $\dot{\bar{W}}$ = einsäurige Wasserstoffbasis, z. B. : NH^3, C^2H^4 etc.

des Amids: $CH^2, CO^2 \left\{ H^3N \right.$

des Chlorürs: $CH^2, CO^2 \left\{ HCl \right.$

des Aldehyds: CH^4, CO^2

des Acetons: $\binom{CH^4}{CH^2} CO^2$

so entsteht die Frage, ob das in den Salzen noch vorhandene 1 Mgt. Wasser nicht auch durch Metalloxyde ersetzt werden könne?

Würden die Versuche eine verneinende Antwort ergeben, so würden die sauren Kohlenstoffverbindungen naturgemäss in 2 Gruppen zerfallen, in solche, welche durch Basen vertretbares und unvertretbares Wasser enthielten und solche, welche durch Basen vertretbares Wasser allein enthielten. Zu jener würde die Essigsäure, ihre Homologen und wohl die meisten der übrigen sauren Kohlenstoffverbindungen gehören, zu dieser ausser der Oxalsäure auch die Kohlensäure und einige aus dem Kohlenoxyd hervorgehende Säuren (Krokonsäure etc.). Diese letzteren würden es sein, welche den Kohlenstoff eng mit den übrigen säurebildenden Elementen verknüpften.

Ich glaubte mit Hülfe des Natriums ein entscheidendes Resultat zu erhalten und liess dieses Metall zunächst auf schmelzendes essigsaures Natron einwirken. Diese Verbindung wird in der That unter Gasentwickelung zersetzt, allein es entstehen dabei zugleich mancherlei Nebenproducte, so dass es unmöglich schien, mit diesem Salze zu einem reinen und entscheidenden Resultat zu gelangen. Deshalb habe ich ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Salz der Essigsäure, nämlich das Aethylensalz derselben oder wie es gewöhnlich genannt wird, den Essigäther, zu den Versuchen benutzt. Derselbe war auf die gewöhnliche Weise dargestellt und wiederholten Rectificationen unterworfen worden, so dass

er genau den für ihn angegebenen Siedepunct 74° zeigte. Es wurden nun in einer tubulirten Retorte, deren Hals aufrecht gestellt und mit einem Kühlapparat verbunden war, auf denselben Natriumstückchen geworfen und ein Strom trocknen Wasserstoffgases dauernd darüber geleitet. Diese überzogen sich sogleich unter Wasserstoffgasentwickelung mit einem weissen voluminösen Salze, das sich in dem Maasse, als sie sich auflösten, vermehrte und allmälig den Essigäther in einen dicken Brei verwandelte. Nach und nach war eine bräunliche Färbung des Aethers eingetreten; überall, wo das Natrium darin sichtbar wurde, erschien seine Oberfläche nicht blank, sondern immer mit dem im Essigäther unlöslichen Salz überzogen. Nachdem eine beträchtliche Menge des festen Productes entstanden und das Natrium verschwunden war, wurde zur Untersuchung des ersteren der Essigäther aus dem Wasserbade so völlig als möglich abdestillirt, der bräunliche Retortenrückstand mit wasserfreiem Aether, worin der Farbstoff allein löslich war, gewaschen, abfiltrirt, das weisse Salz rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet. Die Analyse zeigte, dass es wasserfreies essigsaures Natron war:

0,942 Grm. gaben nach dem Glühen 0,6005 Grm. geschmolzenes weisses kohlensaures Natron, was entspricht 0,35123 Grm. = 37,3 Proc.

0,223 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,1815 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,0495 Grm. = 22,2 Proc. Kohlenstoff,

und 0,0655 Grm. Wasser, entspr. 0,007278 Grm. = 3,3 Proc. Wasserstoff.

Der bei dem Natron gebliebene Kohlenstoffgehalt berechnet sich zu 7,2 Proc., so dass also in Summa 29,4 Proc. Kohlenstoff in dem Salze enthalten gefunden wurden.

Das essigsaure Natron verlangt: 37,8 Proc. Natron, 29,3 Proc. Kohlenstoff und 3,7 Proc. Wasserstoff.

Das braungefärbte ätherische Filtrat wurde nun im

Wasserbade vom Aether und Essigäther befreit. Es blieb wenig eines braungefärbten Oels zurück. Um davon mehr zu erhalten, wurde der vom essigsauren Natron abdestillirte Essigäther zum zweiten Male auf die nämliche Weise der Einwirkung des Natriums unterworfen. Anfangs fand wiederum über die ganze Oberfläche des Natriums die Bildung des weissen unlöslichen Salzes (unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit) statt, später jedoch hörte dieselbe auf, das Metall wurde blank und löste sich so unter Wasserstoffentwickelung vollkommen im Essigäther. Als dieser Zeitpunct eingetreten war, wurde der noch unveränderte Essigäther wiederum abdestillirt und von Neuem der Einwirkung des Natriums unterworfen. Jetzt löste sich dasselbe darin, sogleich blank bleibend, vollkommen auf unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit *). In dem Maasse, als das Natrium verschwindet, verdickt sich die Flüssigkeit, verlangsamt sich die Einwirkung, so dass man durch gelindes Erwärmen dieselbe befördern muss. Wenn die verbrauchte Menge des Natriums 12 Proc. vom Gewicht des angewandten Essigäthers beträgt, ist sie so langsam geworden, dass man gut thut, mit dem weiteren Zugeben von Natrium aufzuhören, man lässt nun im Wasserstoffstrom erkalten. Der ganze Retorteninhalt erstarrt zu einer festen Krystallmasse; durch gelindes Erwärmen, zuerst im Wasserbade, wird sie wieder flüssig und kann nun von gewöhnlich ungelöst bleibenden geringen Krusten essigsauren Natrons durch den Tubulus der Retorte in ein oder mehrere wohlgetrocknete und mit gutschliessenden Korkstöpseln versehene Kochflaschen ausgegossen werden. Beim Erkalten erstarrt alles wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, die durch wiederholtes Auskochen mit wasserfreiem Aether fast völlig vom Farbstoff, der in Lösung geht, befreit werden kann. Es wird

*) Dieser so gereinigte Essigäther, der allein als vollkommen rein betrachtet werden kann, besitzt den correcten Siedepunct $72^0,68$.

abfiltrirt, die weisse Krystallmasse rasch ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem ätherischen Filtrat, das gut verschlossen aufbewahrt werden muss, scheidet sich nach längerem Stehen noch mehr von der Verbindung ab, mit der ebenso verfahren wird. Da die entstandene Verbindung durch Wasser äusserst leicht verändert wird, so muss diese Waschungsoperation möglichst rasch ausgeführt werden. Da aber die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft vollkommen auszuschliessen unmöglich ist, so ist auch das so erhaltene Product stets mit dem durch Wasser entstehenden Zersetzungsproduct, dem kohlensauren Natron nämlich, so wie mit dem von seiner Bereitung her ihm beigemengten essigsauren Natron, in geringer Menge verunreinigt. Die durch die Analyse dieses unmittelbaren Productes erhaltenen Werthe müssen also nothwendig im Sinne dieser Verunreinigungen, hauptsächlich des essigsauren Natrons, gedeutet werden. Die Analyse des über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten, noch durch etwas Farbstoff gelblich gefärbten Salzes ergab: 26,4 Proc. Natron, 41,8 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Ein weisseres Salz einer zweiten Darstellung: 24,2 Proc. Natron, 40,0 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Die reine Verbindung würde demnach, da das hier verunreinigende essigsaure Natron mehr Natron (37,8 Proc.) und weniger Kohlenstoff (29,3 Proc.) und Wasserstoff (3,7 Proc.) enthält, einen noch höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt und einen niedrigeren Natrongehalt ergeben haben.

Die oben erwähnte Eigenschaft der Verbindung, in Aether etwas löslich und die Eigenschaft des essigsauren Natrons, darin unlöslich zu sein, wurde nun benutzt beide zu trennen. Das durch Auskochen mit Aether nach dem Erkalten im Filtrat als weisse verfilzte Nadeln sich abscheidende Product wurde rasch abfiltrirt, ausgepresst und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, sein Natrongehalt betrug: 19,3 Proc., während derjenige des

und 0,3073 Grm. Wasser, entspr. 0,03414 Grm. = 10,7 Procent Wasserstoff.

Es entsprechen diese Zahlen einem mit etwas Alkohol verunreinigten Aceton.

Aceton berechnet		gefunden	Alkohol berechnet	
C^3	= 62,07	59,9	C^2	= 52,2
H^6	= 10,35	10,7	H^6	= 13,0
O^2	= 27,58	—	O^2	= 34,8
	100,00			100,0.

Der Alkohol tritt hier als Zersetzungsproduct des Aethernatrons sowohl, als der andern Natronverbindung, welche nothwendig ihrer Löslichkeit in Aether halber dem Aethernatron beigemengt sein musste, auf, das Aceton kann allein der letzteren angehören. Die braune wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, enthält ausser freiem Natron kohlensaures und essigsaures Salz, nebenbei noch wenig eines durch Schütteln mit Aether ausziehbaren Oels und wenig einer Natronverbindung, die auf Zusatz von Säure unter Trübung zersetzt wird. Diese Trübung entsteht durch einen mittelst Aether ebenfalls ausziehbaren ölförmigen Körper. Beide Oele bleiben nach dem Verdunsten des Aethers braun und dick zurück, sie scheinen Nebenvorgängen, vielleicht einer Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, ihre Entstehung zu verdanken. Die Menge derselben ist verhältnissmässig sehr gering. Ich habe sie nicht weiter untersucht.

Die im Aether schwerlösliche, oben ihrer Zusammensetzung nach bestimmte Natronverbindung, die ich früher Di-methylencarbon-äthernatron genannt habe, ist, wie mich der weitere Verlauf der Untersuchung gelehrt hat, nichts anderes, als das Natronsalz einer neuen Säure, die ich

Aethylen-di-methylencarbonsäure

nenne, indem ich das Kohlenoxyd als „Carbon“ ($= CO^2$), die Ameisensäure als „Carbonsäure“ ($= CO^2\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$),

die Essigsäure als „Methylencarbonsäure“ ($= CH^2, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$), die Propionsäure als „Aethylencarbonsäure“ ($= C^2H^4, CO^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$) u. s. f. bezeichne, so wie den Methylalkohol als „Methylenalkohol“ ($= CH^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$), den Aethylalkohol als „Aethylenalkohol“ ($= C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$) u. s. w. Im Sprachgebrauch der Radicaltheorie würde unsere Säure Aethyl-di-essigsäure oder Aethyl-di-acetsäure zu benennen sein, die Liebhaber der Substitution können sie als eine Essigsäure betrachten, in der ein Wasserstoff durch Aethyl, ein anderer durch Acetyl ($= C^2H^3O^2$) substituirt ist.

Ehe ich zur Betrachtung der Säure selbst und ihrer Darstellungsweise aus dem Natronsalz übergehe, will ich noch der Zersetzung näher gedenken, welche das letztere durch Wasser erleidet.

Es wurden 20 Grm. des unmittelbar erhaltenen, mit Aether bis zur völligen Weisse gewaschenen, aber nicht weiter gereinigten, vollkommen getrockneten Salzes in einem Kolben mit Wasser übergossen und der Destillation bei guter Kühlung unterworfen. Ausser einem flüchtigen, im Kühler langstreifig fliessenden Product und Wasser trat noch Kohlensäure (beim Kochen) in beträchtlicher Menge auf, die durch Kalkwasser nachgewiesen wurde. Das wässerige Destillat wurde erst für sich wiederholt aus dem Wasserbade und dann über Chlorcalcium destillirt. Seine Menge betrug 10 Grm. Durch wiederholte Fractionen wurde es in ein bis 60° und ein bei 78° übergehendes Product zerlegt. Das letztere war noch etwas wasserhaltender Alkohol, wie die Analyse zeigte, das andere aber Aceton, wie seine Eigenschaften und die folgende Analyse lehrt. Beide Körper waren etwa in gleicher Menge entstanden.

0,194 Grm. der von 57° — 59° überdestillirten Por-

sich, wie nothwendiger Weise im Sinne dieser Zersetzung die gefundenen analytischen Resultate des Natronsalzes von den berechneten abweichen mussten, so wie es der Fall war, da die Feuchtigkeit der Luft während der Reinigung, des Trocknens und Wägens das Salz verändert.

Die

Aethylen-di-methylencarbonsäure
(Aethyl-di-acetsäure)

erhält man im freien Zustande aus dem unmittelbar erhaltenen, mit Aether gewaschenen, sonst aber nicht weiter gereinigten Natronsalz auf verschiedene Weise, je in mehr oder grösserer Menge und mit verschiedenen anderen Verbindungen zusammen:

1. Durch Behandlung des Natronsalzes mit Chlorwasserstoffgas.

Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über die in einer mit abwärts gebogener Spitze versehenen Röhre befindliche Natronverbindung, so erwärmt sich dieselbe unter vollständiger Absorption des Gases und es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch gelinde Wärme im Salzsäurestrom vom gebildeten Chlornatrium abdestillirt wird. Das Destillat, welches zur Entfernung der absorbirten Chlorwasserstoffsäure mit wenig Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wird, besteht nun aus 3 Substanzen, die leicht durch fractionirte Destillation zu trennen sind, nämlich aus Essigäther, aus unserer Säure und aus einer in geringer Menge vorhandenen weit über 200° destillirenden krystallinisch erstarrenden andern Säure. Ist der Essigäther zwischen 60° und 80° übergegangen, so steigt das Thermometer rasch auf 160° und von da an langsamer bis 170°; hat es den Stand 200° erreicht, so ist nahezu Alles von unserer Säure übergegangen und der braune Rückstand besteht hauptsächlich aus der anderen festen Säure nebst etwas Farbstoff. Durch wiederholte Rectificationen kann dieselbe vollkommen farblos, rein und vom constanten Siedepunct 180°,8 (corr.) erhalten werden.

0,23325 Grm. derselben lieferten bei der Verbrennung 0,47375 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,129204 Grm. = 55,4 Proc. Kohlenstoff und 0,16175 Grm. Wasser, entspr. 0,017972 Grm. = 7,7 Proc. Wasserstoff. Demnach kommt ihr die Formel: $C^6 H^{10} O^6$ zu.

		berechnet	gefunden
C^6	=	55,4	55,4
H^{10}	=	7,7	7,7
O^6	=	36,9	—
		100,0.	

Die Zersetzung der Natronverbindung durch die Chlorwasserstoffsäure ist vollständig, so dass nur Kochsalz mit ganz wenig Farbstoff übrig bleibt. 0,322 Grm. der 24,2 Proc. Natron enthaltenden Verbindung liessen 0,1505 Grm. Chlornatrium zurück, was 24,8 Proc. Natron entspricht.

2. Durch Behandlung des Natronsalzes in wässeriger Lösung mit Essigsäure.

Man fügt zu der unmittelbar bereiteten Lösung des Natronsalzes mit möglichst wenig Wasser in einem Stöpselcylinder die berechnete Menge von Eisessig und schüttelt darauf mehrmals mit gewöhnlichem Aether die Flüssigkeit durch und hebt den Aether ab. Nachdem der Aether im Wasserbade abdestillirt worden ist, bleibt die Säure mit wenig Essigsäure als Flüssigkeit übrig. Durch Rectification wird sie gereinigt. Es scheint dies die beste Methode zu ihrer Darstellung zu sein, denn aus 5 Grm. des Natronsalzes wurden 3 Grm. Säure ohne eigentlich andere Nebenproducte erhalten, eine Menge, wie sie bei keiner andern Bereitungsweise erhalten worden ist.

3. Durch Erhitzung des Natronsalzes für sich im Kohlensäurestrom.

Wenn man das Natronsalz in einem Rohr mit ausgezogener, nach abwärts gerichteter Spitze in einem Luftbad allmälig bis auf 180° erwärmt, während ein ganz langsamer Strom trockner Kohlensäure darüber geleitet

sie sich rascher auf und zersetzt sich, wie es vom Na tronsalz angegeben. Im ersteren Falle tritt dann ein reichliche Kohlensäureentwickelung ein, die auch bein nachherigen Erkalten fortdauert. Das Nämliche geschieht wenn man eine concentrirte Lösung ihres Natronsalze mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt Ausser der Kohlensäure werden dann auch offenbar Alko hol und Aceton gebildet. Anders als das Verhalten de Natronsalzes ist das des weiter unten beschriebenen Kupfer salzes, beim Kochen desselben mit Wasser trennt sie sich einfach vom Kupferoxyd, sie nimmt an dessen Stell 1 Mgt. Wasser auf und destillirt mit den Wasserdämpfen über. Ihr Kupfersalz verhält sich also ähnlich, wie koh lensaures Kupferoxyd, das auch mit Wasser gekocht die Säure, freilich im wasserfreien Zustande, verliert. Wird sie aber mit Wasser im verschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so zersetzt sie sich vollkommen, es entsteht Koh lensäure, die starken Druck im Innern des Rohres be dingt, und jedenfalls Aceton und Alhohol nach der Glei chung:

$$\left.\begin{matrix}CH^2CO^2\\CH^2CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 2\,HO = \begin{matrix}CH^4\\(CH^2)\end{matrix}\Big\}CO^2 + C^2H^4\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + CO^2$$

Der

Aethylen-di-methylencarbonsaure Baryt
(Aethyl-di-acetsaurer Baryt)

wird erhalten, wenn man zu der Säure vorsichtig Baryt wasser fügt, bis sie gelöst und neutrale Reaction ein getreten ist. Die Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure rasch zur Trockne verdunstet, hinterlässt das Barytsalz als eine amorphe, farblose, ganz durchsich tige Masse, die beim nachherigen Auflösen in Wasser sich unter Zurücklassung kleiner Mengen kohlensaurer Baryts wieder löst. Die filtrirte Lösung wieder so rasch eingedunstet, hinterlässt beim abermaligen Lösen im Was ser wieder kohlensauren Baryt. Es zersetzt sich also eine Lösung des Barytsalzes, wie eine Lösung des Na

tronsalzes, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Rascher geschieht dies hier, wie dort, beim Kochen der Lösung, es trübt sich dann die Flüssigkeit bald unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt.

Das

Aethylen-di-methylencarbonsaure Kupferoxyd
(Aethyl-di-acetsaures Kupferoxyd)

ist ein durch seine Unlöslichkeit in Wasser und seine krystallinische Beschaffenheit charakteristisches Salz der Säure. Es entsteht im reinen Zustande, wenn man die eben bereitete Lösung des Barytsalzes mit einer ganz neutralen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd so lange vermischt, als die Flüssigkeit keine, oder nur eine schwach-grüne Färbung zeigt. Ein Ueberschuss von essigsaurem Kupferoxyd ist wegen der Löslichkeit des Salzes darin zu vermeiden. Es ist blassgrün, von deutlich krystallinischem Aussehen, und so lange es mit der Flüssigkeit in Berührung ist, atlasglänzend, unter dem Mikroskop zeigt es sich aus lauter langen, häufig concentrisch gruppirten Nadeln bestehend. Man erhält es als einen sonst gleich gearteten, nur etwas blasser aussehenden Niederschlag, wenn man eine Lösung des ursprünglich erhaltenen Natronsalzes sogleich nach ihrer Bereitung mit essigsaurem Kupferoxyd vermischt, bis die Färbung der Flüssigkeit grünlich erscheint. So bereitet ist es nicht ganz rein, sondern enthält etwas kohlensaures Kupferoxyd beigemengt. Die Anwesenheit des letzteren in geringer Menge ist, wie die Analysen zeigen, auch bei dem aus dem Barytsalz bereiteten nicht ganz zu umgehen, da auch hier ein etwas geringerer Kohlenstoffgehalt gefunden wurde. Das Salz ist im Wasser unlöslich, wasserfrei und explodirt beim stärkeren Erhitzen. Der Kupfergehalt kann deshalb nicht durch unmittelbares Glühen bestimmt werden.

I. 0,188 Grm. der aus dem Natronsalz dargestellten, über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferten 0,052 Grm. Kupferoxyd = 27,7 Proc.

Kohlensäure, Alkohol und Aceton, weshalb es unpraktisc ist, die Säure auf diese Weise darzustellen.

Fügt man bei der Darstellung des Kupfersalze etwas mehr essigsaures Kupferoxyd zu, als zur Umsetzun nöthig ist, so erhält man ein schön maigrünes Filtra das vielleicht eine Doppelverbindung des Aethylen-d methylencarbonsauren mit dem essigsauren Kupferoxy enthält, da sich ersteres in letzterem reichlich löst. Wir dieses Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt, so scheid sich eine grosse Menge kohlensaures Kupferoxyd au indem flüchtige Substanzen entstehen. Es findet hierb also leichter als bei reinem Kupfersalz die Zersetzun der Säure, dem Natronsalz analog, statt.

Die übrigen Metalloxydsalze der Aethyler di-methylencarbonsäure scheinen bis auf das Silbersalz welches sich beim Vermischen der Natronsalzlösung m salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser Niederschla der sich bald unter Schwärzung, auch bei Ausschlus des Lichtes zersetzt abscheidet, in Wasser löslich zu sei da sie auf entsprechende Weise als Niederschläge nich erhalten werden. Man sieht, dass in Bezug auf die Lö lichkeit ihrer Salze unsere Säure der Essigsäure gleich die ebenfalls mit Silberoxyd und Kupferoxyd schwerlö liche, sonst aber leichtlösliche Salze bildet.

Das

Aethylen-di-methylencarbonsaure Aethyler (Aethyl-di-acetsaures Aethyl)

ist leicht zu erhalten durch Wechselzersetzung des Na tronsalzes mit Jodwasserstoff-Aethylen (Jodäthyl). Ma setzt die beiden Substanzen, im Verhältniss ihrer Mischung gewichte, im verschlossenen Rohr einer allmälig steiger den Temperatur, zuletzt 160^0—170^0, während zwei Tage aus. Die erst lockere Natronverbindung zerge allmälig, es bildet sich viel Flüssigkeit, während da feste Salz pulverförmiger wird. Der Röhreninhalt wir nun mit Wasser geschüttelt, wodurch das feste Jodn trium gelöst wird, während sich der ölförmige Inhalt a

die Oberfläche der Salzlösung begiebt. Nachdem man die Flüssigkeit entfernt hat, bringt man das Oel in eine Retorte, die man im Wasserbade erwärmt. Etwa vorhandenes überschüssiges Jodwasserstoff - Aethylen, als auch gebildetes essigsaures Aethylen wird dabei der Hauptsache nach verflüchtigt. Zur Entfernung des Farbstoffes wird dann der bräunliche Retorteninhalt mit eingesenktem Thermometer der Destillation entweder sogleich für sich unterworfen, oder erst mit Wasserdämpfen einmal überdestillirt, und nach dem Entwässern rectificirt. Das bei 195°—196° Uebergehende ist die reine Verbindung.

I. 0,2048 Grm. der sogleich für sich destillirten Verbindung lieferten 0,4575 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,12478 Grm. = 60,9 Proc. Kohlenstoff und 0,168 Gramm Wasser, entspr. 0,01867 Grm. = 9,1 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2514 Grm. der erst mit Wasser überdestillirten und dann rectificirten Verbindung lieferten 0,5594 Gramm Kohlensäure, entspr. 0,15256 Grm. = 60,7 Procent Kohlenstoff und 0,0560 Grm. Wasser, entspr. 0,02278 Grm. = 9,0 Proc. Wasserstoff.

Die Verbindung besitzt demnach die Formel:

$$\left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO, C^2H^4 \end{matrix}$$

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C^8	=	60,7	60,9	60,7
H^{14}	=	8,9	9,1	9,0
O^6	=	30,4	—	—
		100,0.		

Der Hergang verläuft also nach folgender einfacher Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} + C^2H^4, HI =$$

von kohlensaurem Natron zur Trockne ein. Der braune Rückstand wird mit Wasser wiederholt behandelt, die Flüssigkeit abgegossen und dann der Rückstand mit Alkohol von 0,85 eine Stunde lang stehen gelassen. Man bringt Alles auf ein Filtrum, wäscht mit Alkohol nach löst den Niederschlag in Essigsäure auf, filtrirt, fällt mit H^3N und bringt das ausgeschiedene Morphin nach 24 Stunden auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filtrum.

d) Nach Duflos versetzt man den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug mit $^1/_8$ *Kali bicarbonic.*, lässt 12 Stunden stehen, Narcotin hat sich ausgeschieden. Das Filtrat wird gekocht, so lange sich Kohlensäure entwickelt. Nach 24 Stunden hat sich das Morphin ausgeschieden. Um es vom anhängenden Narcotin zu befreien, löst man es in sehr verdünnter Schwefelsäure auf setzt Alkohol hinzu und schlägt das Morphin mit H^3N nieder

e) Mohr zieht das Opium dreimal mit Wasser aus concentrirt die vereinigten Auszüge und giesst sie dann nach der Filtration in eine kochende Kalkmilch, welche an Kalkerdehydrat circa $^1/_4$ des angewandten Opiums beträgt. Den Brei lässt er einige Minuten lang kochen und bringt ihn dann auf ein leinenes Colatorium. Jetzt wird der Brei mit kochendem Wasser ausgewaschen und schliesslich ausgepresst. Die ablaufende weingelbe Flüssigkeit wird bis zur doppelten Menge des angewandten Opiums eingedampft, filtrirt und dann im Kochen mit $^1/_{16}$ des Gewichts des Opiums an H^4NCl versetzt, wodurch das Morphin niedergeschlagen wird. Durch Auflösen in HCl, Behandeln mit Thierkohle und Fällen mit H^3N wird es gereinigt.

f) Nach Thiboumery zieht man das Opium viermal mit kaltem Wasser aus, dampft alles zum Extract ein, behandelt letzteres mit Wasser und fällt die Lösung in der Hitze mit Ammoniak. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit kaltem Wasser ab, dann mit Alkohol von 0,9

spec. Gew. bis zur völligen Entfärbung und löst ihn dann in kochendem Alkohol von 0,84 spec. Gew., unter Zusatz von etwas Thierkohle. Nach der Filtration lässt man das Morphin krystallisiren.

g) Gregory's Methode (s. 6. Ausgabe der preuss. Pharmakopöe).

h) Guillermond extrahirt 15 Theile des gepulverten Opiums mit 60 Th. Alkohol von 70 Proc., filtrirt den Auszug und erschöpft die Remanenz wiederholt mit Alkohol, die gemischten und filtrirten Flüssigkeiten werden dann mit 4 Th. H^3N durch Schütteln vermischt. Nach 12 Stunden hat sich das Morphin in gefärbten Krystallen, untermischt mit meconsaurem H^3N und weissen Prismen von Narcotin abgesetzt. Durch Abschlämmen lassen sich dann die feinen leichten Narcotinkrystalle von den schweren, auch fest am Glase sitzenden des Morphins trennen und diese sind, um das meconsaure Ammoniak zu entfernen, nur auszuwaschen.

i) Reveil, der mehrere Sorten von persischem Opium untersuchte (*Journ. de Pharm. et de Chim. 38. 101*) und zuerst nähere Mittheilung über diese Opiumsorte machte, hat nun im Laufe seiner Untersuchung gefunden, dass bei Anwendung der Methode von Guillermond

α) die vorgeschriebene Menge von Alkohol nicht hinreichend sei zur vollständigen Erschöpfung des Opiums;

β) dass aus dem mit H^3N versetzten Auszuge nach 12 Stunden noch nicht alles Morphin auskrystallisirt sei;

γ) dass das Abschlämmen des Narcotins nur unvollständig oder in vielen Fällen nicht ausführbar sei.

In Betreff des *Opium persicum* selbst will ich hier anführen, dass Reveil verschiedene Sorten desselben untersuchte und sämmtliche für Kunstproducte hinstellte, die sich aber durch ihre Form unterscheiden liessen. Die eine Form ist die in Stangen, circa $^1/_2$ Unze wiegend, in geglättetes, bald weisses, bald rosenfarbiges Papier

gewickelt und dieses mit einem Baumwollenfaden befestigt. Das Opium selbst war röthlichbraun, fest und sehr bitter schmeckend, auch etwas hygroskopisch. Wasser löste 82,6 Proc. auf, in 85proc. Alkohol lösten sich 81,6 Proc. Reveil fand in demselben

8,15 Proc. Morphin
4,15 „ Narcotin
15,00 „ Traubenzucker.

Die andere Sorte kam theils in sphärischen Kuchen, theils in unregelmässigen leberfarbigen Massen, theils in glatten, mit unbekannten Pflanzenblättern umgebenen Kuchen im Handel vor. Auch diese sind charakterisirt durch ihre helle Farbe, durch ihre Gleichförmigkeit in der Substanz, vor Allem aber durch die grosse Menge der in Wasser und Alkohol löslichen Bestandtheile, durch den grossen Gehalt an Zucker und Narcotin. Reveil hält sie deshalb für künstliche Massen, zu deren Fabrikation viel Aprikosenmus gebraucht wird.

	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.
In Wasser lösliche Stoffe	84,2	76,5	79,2
In Alkohol von 85 %	80,6	93,7	75,6
Morphin	6,4	7,10	5,10
Narcotin	5,6	9,05	9,90
Traubenzucker.....	31,6	13,90	31,60

Durch den Gehalt an Traubenzucker werden diese Arten Opium hygroskopisch.

Neue Aufschlüsse über *Opium persicum* haben wir erhalten durch eine Abhandlung von

k) Guibourt (*Journ. de Pharm. et de Chim. 41. 5—20, 97–116 u. 177–204*), in welcher derselbe die Resultate seiner Forschungen über die Opiumsorten aus der asiatischen Türkei, aus Aegypten, Persien, Indien und Frankreich mittheilt. Die Arbeit Guibourt's ist hervorgerufen worden durch eine Fehde, in welche Guibourt mit einem andern Forscher dadurch gerieth, dass Ersterer das von Reveil untersuchte *Opium persicum* für verfälscht erklärte, während sein

Gegner die Ansicht aufstellte, dass gar kein unverfälschtes Opium im Handel vorkäme, und dass es dabei nur darauf ankäme, mit was und in welchem Grade die Verfälschung statt gefunden hätte. Guibourt sagt nun, dass jetzt in der für das beste Smyrnaer Opium gehaltenen Sorte selten mehr als 3—6 Proc. Morphin enthalten sei, auch hätte Crusius (*Zeitung des nordd. Apotheker-Vereins, 1862*) auch nicht mehr als 6 Proc. gefunden, und dass ein Opium mit 8—10 Proc. Morphin schon ein ausgezeichnetes zu nennen sei. Ganz reines Opium fände man jetzt selten im Handel.

Ich will hier einschalten, dass die Opiumfabrikation in Frankreich von Jahr zu Jahr grössere Dimensionen annimmt; so sind im Jahre 1857 nur im Departement Somme Quantitäten Opium gewonnen worden, die einem Werthe von 1,900,000 Francs entsprechen.

Bénard und Deschamps haben in diesem *Opium gallicum* 16—22 Proc. Morphin gefunden und aus diesen Resultaten kann der Schluss gezogen werden, dass die Production des Opium in Frankreich nicht allein sehr lucrativ sei, sondern dass auch das *Opium gallicum* sich dem besten türkischen Opium an die Seite stellen kann.

Guibourt hat nun 19 verschiedene Sorten türkisches Opium untersucht und sowohl das Morphin als auch den Wassergehalt bestimmt. Er bezweifelt nun, dass das Opium 33—53 Proc. Wasser enthalten könnte, ich habe aber selbst im Continental-Opium 32,7 Proc. Wasser gefunden. Guibourt bemerkt nun ganz richtig, dass je reicher ein Opium an Wasser sei, um so geringer wäre auch der Morphingehalt, und dass, wenn auch Fabrikanten auf den Wassergehalt wenig Werth legen, es für den Apotheker eben so unvortheilhaft sei, ein an Wasser reiches als ein gefälschtes Opium zu kaufen. Man muss das Opium erst auf einen normalen Grad von Trockenheit bringen, und dann untersuchen.

Guibourt hat auch den Gehalt an Wasser in den vielen Arten dreimal bestimmt:

Bestandtheile des Opiums. Letztere sind also bei der Werthbestimmung des Opiums sehr zu beachten.

Das in dem Opium enthaltene Fett ist also ein Hinderniss für das Ausziehen des Morphins durch Alkohol. Man erhält um so weniger Morphin, je mehr Fett im Opium enthalten ist. Die Darstellung eines Extracts ist nothwendig.

Aus den Untersuchungen Guibourt's ersieht man, dass es möglich und leicht ist, ein Opium zu erlangen, welches im Durchschnitt 15 Proc. Wasser enthält, von denen 7,5 Proc. durch Nachtrocknen an der Luft verloren gehen und welches im Durchschnitt weich 12,2, an der Luft erhärtet 13,5 und bei 100° getrocknet 14,75 Proc. Morphin enthält.

Den grossen Traubenzuckergehalt des *Opium persic.*, den Reveil in dieser Sorte gefunden hat, erklärt Guibourt nicht wie jener durch eine starke Versetzung mit eingekochtem Aprikosensaft, sondern aus einem Zusatz von Honig, den man nicht aus Gewinnsucht mache, sondern um erstens das Austrocknen des Opiums zu verhindern, zweitens um den bittern Geschmack zu mildern. Diese Mittheilung rührt von Kämpfer her, nach welchem dem *Opium persicum* auch noch Zimmt, Cardamomen, Muskatnuss und Macis zugesetzt werden sollen. Nach Reveil wechseln diese Zusätze und die seit einigen Jahren auf den Markt in Constantinopel gebrachten Sorten persischen Opiums sollen sehr verschieden von einander sein, sowohl was die Bereitung, als die Versetzung anbetrifft.

Guibourt hat in dem stangenförmigen persischen Opium 11,38 Proc. Morphin und 8,37 Proc. Narcotin gefunden. Diese Angaben stimmen mit denen von Reveil. Merk hat kaum 1 Proc. gefunden und meine Resultate stimmen genau mit denen von Merk, wie ich später anführen werde. Auch *Opium gallicum*, welches an verschiedenen Stellen Frankreichs gewonnen war, hat Guibourt untersucht und in demselben bis 22,88 Proc. Morphin gefunden.

Hieraus folgt:

1) dass er es mit wahrem unverfälschten Opium zu thun hatte;
2) dass sehr wenig Narcotin im *Opium gallicum* ist;
3) dass das *Opium gallic.* das beste türkische Opium übertrifft.

Ich komme jetzt zum zweiten Theile meines Vortrages und werde die in neuerer Zeit veröffentlichten Methoden von Hager und F. E. Schacht beleuchten.

A. Die Methode von Hager (*Pharmac. Centralhalle*, V. *No.* 24.) ist folgende. 100 Theile des gut trocknen Opiumpulvers werden mit der genügenden Menge einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des oxalsauren Ammoniaks zu einem dünnen Brei angerieben und mit so viel Aetzammoniak versetzt, bis die Mischung schwach ammoniakalisch riecht. Den Brei lässt man eine Stunde stehen und verdünnt ihn dann unter Reiben mit dem Pistill, unter allmäligem Zusatz von Alkohol von 0,830 spec. Gew. bis auf 1500 Theile. Die Mischung bringt man auf ein Filtrum und wäscht die breiige Masse so lange mit Alkohol von 0,830 aus, bis das Ablaufende kaum noch gelblich gefärbt ist. Dem Filtrat tröpfelt man eine wässerige Lösung der Oxalsäure bis zur sauren Reaction hinzu (circa 5 Th. Oxalsäure), setzt 100 Th. Wasser hinzu und dampft im Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols ein. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Rückstand mit 1000 Th. kalten destillirten Wasser auf. Nachdem die Mischung 1 bis 2 Stunden gestanden hat, wird filtrirt. Das Filtrat von 1250—1350 Th. versetzt man mit einer Lösung von 120 Th. krystallisirtem NaO, CO^2 in 360 Th. destillirten Wasser, rührt rasch um und bringt den gelblichen voluminösen Niederschlag sofort auf ein nasses Filter und wäscht sorgsam aus, bis das Filtrat ungefähr 2000 Th. beträgt. Das in einem Cylinderglase gesammelte Filtrat wird mit allmälig zuzutröpfelnden 30—40 Th. reinen Aether kräftig durchgerührt und nun 15—20 Stunden

bei Seite gestellt, bisweilen auch wohl mit einem Stabe agitirt, um die Fällung zu befördern. Es hat sich dann ein Bodensatz angesammelt, welchen man in ein Filter bringt und mit kaltem Wasser auswäscht. Das Filter wird mit Inhalt ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Auf diese Weise erhält man das Morphin in Gestalt einer grau- oder gelblich-weissen lockern Masse, welche hierauf eine Stunde in lauwarmer Luft getrocknet und dann gewogen wird.

Ich habe nach der Hager'schen Methode drei Sorten Opium untersucht.

I. Smyrnaer Opium.

a) 5 Grm. Opiumpulver, wie es in meiner Apotheke dispensirt wird, gaben 0,5135 Grm. Morphin oder 10,2 Procent.

b) 2 Grm. Opiumpulver von derselben Qualität gaben 0,2020 Grm. Morphin oder 10,1 Procent.

II. Constantinopolit. Opium.

3,2535 Grm. verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,7315 Grm. Wasser oder 22,48 Proc. und gaben 0,2415 Grm. Morphin oder 7,43 Procent.

III. Persisches Opium.

a) 2,545 Grm. gaben, bei 100° C. getrocknet, 0,2685 Grm. Wasser oder 10,5 Proc. und 0,0275 Grm. Morphin oder 1,08 Procent.

b) 2,665 Grm. gaben, bei 100° C. getrocknet, 0,240 Grm. Wasser oder 9 Proc. und 0,0240 = 0,9 Procent Morphin.

Diese Resultate stimmen genau mit denen Merk's überein, während sie von denen Guibourt's und Reveil's sehr abweichen.

B. Methode von J. Schacht (*Archiv der Pharmacie, Bd. 164. 2. Heft*). Das Opiumpulver, wie es in den Apotheken vorräthig ist, wird mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und 24 Stunden stehen gelassen. Man filtrirt dann die klare Flüssigkeit durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filtrum,

rührt den Rückstand wiederum mit destillirtem Wasser an, lässt 24 Stunden stehen, bringt dann das Opium auf das Filtrum und wäscht es somit aus, bis die ablaufende Flüssigkeit fast farblos und geschmacklos erscheint. Der Rückstand auf dem Filtrum darf, bei 100° getrocknet, nicht mehr als 40 Proc. des Opiumpulvers betragen, widrigenfalls das Opium zu viel in Wasser Unlösliches enthielt. Den wässerigen Auszug dampft man auf dem Wasserbade so weit ein, dass der Rest das Fünffache des angewandten Opiums beträgt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat mit noch feuchter, durch HCl gereinigter Thierkohle behandelt. Die nur noch hellgelb gefärbte Flüssigkeit fällt man nach der Filtration mit H^3N. Es darf nur ein geringer Ueberschuss von H^3N genommen werden. Das Gemisch lässt man stehen, bis der Geruch nach H^3N verschwunden ist, und rührt fleissig um, damit sich das Morphin als Pulver und nicht in Krystallen absetzt. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt. Das Gewicht dieses unreinen Morphins darf nicht unter 14 Proc. des angewandten Opiumpulvers betragen. Es enthält noch Narcotin und meconsauren Kalk. Man zerreibt davon, so viel man vom Filtrum herunternehmen kann, in einem kleinen Mörser zu einem sehr feinen Pulver unter Zusatz von Aether, so dass ein dünner Brei entsteht, bringt diesen in eine Kochflasche und setzt dann so viel Aether hinzu, dass die etwa 30 Grm. haltende Flasche zur Hälfte angefüllt ist. Man schüttelt tüchtig durch, lässt absetzen, giesst den Aether ab und wiederholt diese Operation, so lange ein Tropfen des Aethers nach dem Verdampfen noch einen Rückstand lässt. Nach dem Verdampfen des Aethers kocht man den Rückstand in der Kochflasche mit Alkohol von 0,810 spec. Gew. so oft aus, als derselbe noch etwas löst. Das Filtrat wird in einer gewogenen Porcellanschale aufgefangen und in derselben bei gelinder Temperatur zur Trockne verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes, welcher rei-

man, da sich aus der Fällungsflüssigkeit durch Eindampfen, Beiseitestellen und Filtration $^1/_2$ Theil Morphin sammeln und ebenfalls $^1/_2$ Theil als wahrscheinlichen Verlust annehmen lasse, um den wirklichen Morphingehalt zu erhalten, 1 Theil zu der erhaltenen Menge Morphin noch hinzurechnen müsse.

Dieser Schluss macht meiner Ansicht nach die Methode nichts weniger als besser, denn es wird je nach der Uebung und Geschicklichkeit des Arbeitenden der Verlust an Morphin grösser oder kleiner sein.

Die Schacht'sche Methode giebt nun bei der Untersuchung sämmtlicher angeführten Opiumsorten ein gutes Resultat, obwohl dieselbe von dem Autor nur für das officinelle, also für das Smyrnaer Opium angegeben ist, doch erfordert dieselbe viel Zeit und eine geübte Hand. Um es auch wenig Geübten möglich zu machen, leicht und sicher gute Resultate nach dieser Methode zu erzielen, habe ich versucht, das durch Fällen mit H^3N erhaltene Narcotin und meconsaure Kalkerde-haltige unreine Morphin nach der Angabe de Vry's (*Jahresbericht, Jahrgang 1850*) rein darzustellen. de Vry giebt folgenden Gang der Untersuchung an. Er erhitzt das durch Fällung erhaltene Gemisch mit einer verdünnten Lösung von CuO, SO^3, wodurch das Narcotin ungelöst bleibt, während das Morphin unter Ausfällung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd als schwefelsaures Salz in Lösung gehen soll. Aus dem Filtrat soll man das überschüssige CuO durch HS entfernen und dann das Morphin mit H^3N fällen. Um diese Art der Scheidung zu prüfen, habe ich mehrere Versuche gemacht, leider aber keine günstigen Resultate erzielt. Auch ein Versuch mit reinem Morphin gab kein günstiges Resultat. 0,4240 Grm. Morphin gaben nur 0,2080 Grm. Sucht man in dem nach der Angabe Schacht's von Narcotin befreiten Morphin ersteres nachzuweisen, so gelingt dies nicht. Ich habe oft nach der Husemann'schen Angabe versucht, Narcotin nachzuweisen, aber stets ohne Erfolg. Das so erhaltene

Morphin ist also vollkommen frei von Narcotin. Nach diesen Erfahrungen würde ich vorschlagen, bei der Untersuchung des Smyrnaer Opiums entweder die Hager'sche oder die Schacht'sche Methode anzuwenden, bei der Untersuchung des Constantinopolitan. Opiums die modificirte Hager'sche oder die Schacht'sche und schliesslich bei der Untersuchung des persischen Opiums nur die letzte Methode.

Wie Sie sehen, meine Herren, ist die Untersuchung des Opiums, besonders wenn man

1) den Wassergehalt,
2) den Gehalt an in Wasser unlöslichen Bestandtheilen und
3) den Gehalt an reinem Morphin

fixiren will, stets eine langweilige Arbeit. Um so mehr scheint es wünschenswerth, eine Methode zu finden, welche die quantitative Bestimmung des Morphins im Opium auf maassanalytischem Wege möglich macht. Ich komme nun zu dem vierten Abschnitt meines Vortrages.

Kieffer hat (*Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 103*) eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Morphins im Opium angegeben, die zu erproben ich durch ihre Anführung in Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie (S. 1151) veranlasst wurde. Gerade ihre Anführung in einem erst vor Kurzem erschienenen Lehrbuche führte mich zu dem wohl berechtigten Schlusse, dass bis dato noch nichts über die Brauchbarkeit oder Nichtbrauchbarkeit dieser Methode veröffentlicht sei. Ob wohl ich nun später, als ich mitten in der Arbeit mich in den Besitz der neuesten Ausgabe der Mohr'schen Titrirmethode setzte, fand, dass Mohr bereits einige Controlversuche gemacht hatte, ohne jedoch näher auf die Sache selbst einzugehen, da er schlechte Resultate, d. h. solche, die von denen Kieffer's sehr abweichen, erhielt, so habe ich mich dennoch nicht durch die vergebliche Mühe Mohr's abschrecken lassen, die Arbeit fortzusetzen und möchte hier Mittheilung machen, zu welchem Resultate ich gelangt bin. Die Kieffer'sche Methode gründet

sich auf die Zersetzung des Morphins in alkoholische Lösung durch Ferridcyankalium und auf die Messung des unzersetzt gebliebenen Ferridcyankaliums durch Jod und NaO, S^2O^2. Kieffer behauptet, dass sich 1 Aeq. Morphin mit 1 Aeq. Ferridcyankalium zersetze und das hierdurch ein Maass für die quantitative Bestimmung des Morphins gegeben sei. Auch fügt er hinzu, dass die Einwirkung des Ferridcyankaliums auf das Morphin augenblicklich erfolge. Die erste Behauptung ist falsch, die zweite richtig.

Die von mir angestellten Versuche kann ich in drei Gruppen theilen:

1) Einwirkung von mit Wasser angeriebenem Morphin auf Ferridcyankalium;
2) Einwirkung von Ferridcyankalium auf Morphin in alkalischer Lösung, und zwar sowohl in der Kälte als auch in der Wärme;
3) Einwirkung von Ferridcyankalium auf Morphin in saurer Lösung, ebenfalls in der Kälte und in der Hitze.

Zu diesen zuletzt genannten Versuchen wurde ich durch die saure Reaction des Opiumauszuges, wie ihn Kieffer zur weiteren Untersuchung anwendet, geführt (Um eine Abkürzung zu erzielen, will ich das Ferridcyankalium A′ und das Morphin A nennen.)

Ad 1. Kieffer erwähnt bei seinen Versuchen den Zersetzungscoëfficienten des A′ gegen A zu finden, an keiner Stelle, dass er einen Zusatz von Alkali für nöthig hält, trotzdem er ganz genau das Verfahren angiebt. Ich verfuhr also ganz so wie Kieffer es vorschreibt, doch blieb das Morphin natürlich trotz starken Reibens fast vollständig unzersetzt. Bringt man von der Flüssigkeit einen Tropfen auf ein Uhrglas, setzt einen Tropfen neutrales Eisenchlorid hinzu, so erhält man sofort Berlinerblau, woraus hervorgeht, dass sich etwas Ferrocyankalium gebildet hat. Die Zersetzung ist eine so unvollständige

dass es nicht der Mühe lohnt, den unzersetzten Rest des A′ zu bestimmen.

Ad 2. Eine abgewogene Menge *Morphin. pur.* wurde in Kali gelöst und zwar ohne Anwendung von Wärme, dann eine abgewogene Menge A′ hinzugesetzt, bis zur Lösung desselben etwas Wasser hinzugefügt und dann nach stärkerer Verdünnung mit Wasser Stärke, Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzugesetzt. Ferridcyankalium und Jod zersetzen sich nämlich nicht mit einander. Bringt man aber zu einer concentrirten Lösung beider freie ClH, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und Jod scheidet sich aus, denn

$$3KCy,Fe^2Cy^3 + KJ + (HCl)^4 = 2(2HCy, FeCy) + J + 4KCl.$$

Dieses Jod kann durch NaO,S^2O^2 gemessen werden. Dieses Verhalten ist von Lenssen (*Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91. S. 249*) angegeben und zu einer Bestimmung des A′ benutzt worden.

$$J + 2(NaO,S^2O^2) = NaS + NaO,S^4O^5.$$

Ich muss nun sogleich bemerken, dass sich diese Art der A′bestimmung als vollkommen unbrauchbar gezeigt hat und dass schon deshalb die ganze Bestimmung des Zersetzungscoëfficienten des A′ von Kieffer falsch sein muss.

A = 0,1605

A′ = 0,3055.

Aus der Gleichung:

313 : 329 = 0,1605 : x

Aeq. des M : Aeq. vom A′

ist x = 0,1744.

Das Morphin ist $C^{34}H^{19}NO^6 + 2HO$ und nicht, wie Kieffer annimmt, $C^{35}H^{20}NO^6 + 2HO$, da eine ungleiche Anzahl von Kohlenstoff-Atomen in keiner organischen Verbindung vorhanden ist. x ist also die Menge A′, welche zersetzt sein muss, sobald sich 1 Aeq. A′ und 1 Aeq. A zersetzt. Die Lösung des NaO,S^2O^2 enthält in jedem C.C. 0,0124 Grm. NaO,S^2O^2, denn 1 Aeq. Jod zersetzt 2 Aeq. NaO,S^2O^2 und die normale Jodlösung

x = 0,1026
6 x = 0,6156

Trotz des grossen Ueberschusses des angewandte A' wird Alles vollständig zersetzt. Hieraus geht deu lich hervor, dass die Zersetzung des Morphins durch A in keinem bestimmten Verhältnisse erfolgt.

Da ich nun gefunden hatte, dass auch in HCl sa rer Lösung das A' auf A einwirkt, so versuchte ich, d die Zersetzung dieser beiden Substanzen vielleicht b Gegenwart von HCl in einem constanten Verhältniss v sich gehe. Zu diesem Ende habe ich diese Einwirkur theils in der Kälte, theils in der Wärme vorgenomme bin aber leider auch hier zu keinem günstigen Resulta gelangt. Behandelt man A mit A' in der Wärme n HCl, so erfolgt eine vollständige Zersetzung unter ti blauer Färbung und Entweichen von HCy. In der Käl erhielt ich das Verhältniss zwischen A und A' wie 1 : und wie 2 : 9.

1) A	= 0,070	2) A	= 0,0685
A'	= 1,2095	A'	= 0,3445
x	= 0,0760	x	= 0,07438
x'	= 0,9837	3 x	= 0,22314
A' — x'	= 0,2258	x'	= 0,00658
3 x	= 0,2280	A' — x'	= 0,3378
1 : 3.		2 : 9.	

Bei einem dritten Versuche wurde A in heisser H gelöst, dann nach dem Erkalten A' hinzugesetzt.

3) A = 0,1455
A' = 1,0140
x = 0,1579
3 x = 0,4737
x' = 0,5050
A' — x' = 0,5089

Zu diesen Versuchen wurde ich durch die sau Reaction des Opiumauszuges berechtigt, durch dess Behandlung mit A' etc. Kieffer übereinstimmende R sultate erzielt zu haben behauptet, obwohl er früher a gegeben hatte, dass A' in alkalischer Lösung auf A wirk

Die Angabe Kieffer's, dass sich die andern Opiumbasen gegen A' in alkalischer Lösung indifferent verhalten, habe ich ebenfalls nicht für richtig erachten können.

Morphin in der Kälte mit A'.	Narcotin in der Kälte mit A'.
1) In wässeriger Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid blaue Reaction, welche durch HCl deutlicher und reiner wurde.	1) In wässeriger Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid zuerst eine bräunliche, dann grüne Färbung, welche durch HCl nicht verändert, später aber grünlich-blau wird.
2) In alkalischer Lösung mit Fe^2Cl^3 und HCl versetzt, sofort eine schöne blaue Reaction.	2) Narcotin mit Kali angerieben, giebt auf Zusatz von Fe^2Cl^3 und HCl eine grüne Reaction.
3) In HClsaurer Lösung mit Fe^2Cl^3 versetzt, blaue Reaction.	3) In HClsaurer Lösung mit Fe^2Cl^3 versetzt, blaugrünliche Reaction.

Das angewandte Narcotin war alt, früher aus Opiumrückständen erhalten. Um sicher zu sein, stellte ich mir reines Narcotin dar und wiederholte die erwähnten Reactionen. Die Resultate waren dieselben.

Auch mit Codeïn habe ich ähnliche Versuche angestellt und gefunden, dass Ferridcyankalium sowohl in alkalischer, als auch in HClsaurer und wässeriger Lösung auf Codeïn einwirkt.

In der wässerigen Lösung erhält man eine schöne dunkelgrüne Färbung.

Es ist also bis jetzt nicht möglich gewesen, eine Methode der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium zu finden, welche sich, was Schärfe und Leichtigkeit anbetrifft, irgend einer guten quantitativen Bestimmung unorganischer Substanzen an die Seite stellen kann. Auch ist es nothwendig, sich je nach der Handelssorte einer andern Methode zu bedienen.

Schliesslich will ich noch anführen, dass ich versucht habe, auf dialytischem Wege den Morphingehalt des Opiums zu bestimmen. Ich erhielt nach 5mal 24stündiger Dialyse in einem Dialysator von 4 Quadratzoll Grundfläche aus 2 Grm. Opiumpulvers, wie es vorräthig ist, 0,2220 Grm. oder 11,1 Proc. unreines Morphin. Wendet man einen achtzölligen Dialysator an, wie ihn Graham vorschreibt, so würde die Dialyse in weit kürzerer Zeit beendet sein.

Berlin, den 25. August 1865.

Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche;

von

G. H. Ulex.

Bei niederen Thieren, namentlich Mollusken, war die Gegenwart des Kupfers im Blute schon seit Jahren eine unbestrittene Thatsache. In höheren Thieren dagegen hat man kaum danach gesucht, und wo man danach suchte, wurde meist keines gefunden; so konnte Wackenroder (1853) im Ochsen-, Hammel- und Hühnerblute weder Kupfer noch Blei auffinden; im Entenblute dagegen fand er Kupfer.

Im Blute und im Muskelfleische des Menschen hat man das Vorhandensein von Kupfer und selbst von Blei eben so oft behauptet, als demselben mit Entschiedenheit widersprochen, worüber das Nähere in einer ziemlich vollständigen geschichtlichen Zusammenstellung im Jahresbericht von Liebig und Kopp von 1847 und 1848 nachzusehen ist.

Bis zum Beginn meiner Arbeit in dieser Richtung lag die Sache so, dass man vom Vorhandensein von Kupfer im Blute höherer Thiere nichts Bestimmtes wusste, dass man es im Blute und Fleische der Menschen oft gefunden, oft aber auch vergeblich gesucht hatte, und man es daher als zufälliges Vorkommen bezeichnete, durch

schlecht oder gar nicht verzinnte kupferne Kochgeschirre veranlasst; wofür auch noch der Umstand zu sprechen schien, dass man Kupfer vorzugsweise in der Galle, den Gallensteinen und der Leber des Menschen aufgefunden hatte, welches letztere Organ dem Körper fremde und schädliche Metalle vorzugsweise ansammelt; dass endlich Kupfer im Blute verschiedener Mollusken unzweifelhaft nachgewiesen wurde.

Durch den folgenden Umstand wurde ich auf Aufsuchung von Kupfer in den verschiedenen Thierclassen geführt.

Im Hamburger zoologischen Garten starben vom 17. bis 19. Mai d. J. gegen ein Dutzend Raubthiere unter *Symptomen*, die auf eine zufällige oder absichtliche Vergiftung schliessen liessen. Die vorgenommene Section derselben gab keine sichern Anhaltspunote, man hoffte daher durch chemische Untersuchung der Eingeweide Aufklärung zu erhalten und liess diese daher vornehmen. Phosphor, Arsen, Strychnin etc. konnten nicht entdeckt werden, dagegen fand man in allen Gegenständen kleine Mengen von Kupfer. Sämmtliche Thiere waren mit Fleisch von ein und demselben Pferde gefüttert, und da von diesem glücklicher Weise noch vorhanden war, so konnte es mit in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. In der That wurde auch hier Kupfer nachgewiesen. Man glaubte nun im Kupfer die Ursache des plötzlichen Todes aller jener Thiere gefunden zu haben und hoffte die Angelegenheit mit Nachweis der Abwesenheit dieses Metalls im Fleische eines gesunden, frisch geschlachteten Pferdes abschliessen zu können. Zur nicht geringen Ueberraschung fand sich aber auch hier Kupfer und zwar in unzweideutigster Weise. Nun wurde ein Stück Rindfleisch in gleicher Richtung untersucht und zwar mit gleichem Erfolg: Kupfer wurde abgeschieden. Jetzt tauchte der Gedanke der Möglichkeit einer allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Thierleibe auf und um über diese Ansicht ins Klare zu kommen, wurden die Untersuchungen auf Kupfer auf beliebige Thiere der

verschiedensten Classen ausgedehnt, und zwar in folgen der Weise. Vom Muskelfleische oder andern weiche Theilen der Wirbelthiere wurden 50—100 Grm., vo wirbellosen Thieren, wie sie vorkamen, getrocknet 1—15 Grm. genommen. Die, wenn nöthig, grob zerklei nerten Theile wurden in einer Platinschale über einen Bunsen'schen Gasbrenner verkohlt. Die Verbrennung de Kohle zu Asche ist schwierig und zeitraubend, abe unerlässlich, wenn man das Kupfer mit Sicherhei auffinden will. So lange nämlich noch unverbrannte Kohl vorhanden ist, schliesst diese nicht nur das vorhanden Kupfer, sondern selbst das Eisen ein, so dass diese Me talle sich den Einwirkungen der Salzsäure z. B. grössten theils entziehen. Man kann indess das Verbrennen de Kohle durch Ausziehen derselben mit kochendem Was ser, also durch Entfernung der in Wasser löslichen Salz befördern. Die abfiltrirte Lösung enthält phosphorsaure salzsaure und schwefelsaure Alkalien, aber kein Kupfer un kann daher beseitigt werden. Das Filter mit der Kohl wird getrocknet, letztere vom Filter getrennt und völli eingeäschert. In der Asche befindet sich das Kupfer al Oxyd. Man befeuchtet sie mit einigen Tropfen Chlor wasserstoffsäure, erwärmt gelinde, setzt etwas Wasse hinzu, filtrirt und wäscht aus. Die vollkommen wasser helle Flüssigkeit wird mit 20—30 C.C. Schwefelwasser stoffwasser versetzt. Wird sie jetzt auch nur gelblic oder bräunlich, so kann man sicher sein, Kupfer vor sic zu haben; oft aber wird sie schwarzbraun und selbs braunschwarz. Man lässt an einem warmen Orte di Flüssigkeit einige Stunden stehen, worauf ein braune oder schwarzer Absatz sich bildet, den man abfiltrirt un auswäscht. Das sehr kleine Filter wird mit dem Niede schlag getrocknet und verbrannt. Die Asche, mit einer Tropfen Chlorwasserstoffsäure erwärmt, giebt mit Aetz ammoniak eine blaue Lösung. Ueberzeugender jedoc ist es, die Asche des Filters mit seinem Inhalt mit etwa Soda zu vermengen und auf Kohle mittelst der inner Löthrohrflamme zu reduciren, die geglühte Masse samm

den umgebenden Kohlentheilchen in einem Achatmörser mit Wasser zu zerreiben und die Kohlentheilchen abzuschlämmen, worauf rothe Kupferflitterchen zurückbleiben. Nicht selten erhält man statt der rothen, metallglänzende graue oder gelblich-grüne Flitterchen. In diesem Falle wurde mit dem Kupfer Blei gefällt und reducirt, welche Legirung die rothe Farbe des Kupfers verdeckt.

Bei der Einfachheit dieser Operation und bei der Anwendung so geringer Mengen von Reagentien, die überdies auf Abwesenheit von Kupfer so leicht zu prüfen sind, kann von Hineintragen von Kupfer durch dieselben keine Rede sein; das gefundene Kupfer muss Bestandtheil des untersuchten Objects sein.

Der qualitative Nachweis des Kupfers ist demnach ungemein leicht und einfach und wird Jedem gelingen, der mit Aufmerksamkeit arbeitet, und Allen, welche noch an der allgemeinen Verbreitung desselben im Thierleibe zweifeln und Einwände von zufälligem Vorkommen durch schlecht verzinnte kupferne Kochgeschirre u. dgl. machen sollten, möchte ich folgende zwei leicht auszuführende Experimente empfehlen:

1) Man trockne das Gelbe eines hartgekochten Hühnereies, verkohle und äschere es ein und behandle es wie oben angegeben, so wird man Kupferflitterchen erhalten.

2) Man umwickle 2—3 Grm. Badeschwamm mit einem Platindraht und äschere ihn in der freien Bunsen'schen Gasflamme ein, und man wird nach dem obigen Verfahren gleichfalls Kupferflitterchen erhalten.

So leicht nun der qualitative Nachweis des Kupfers ist, so schwierig ist die quantitative Bestimmung desselben, namentlich wenn man nur mit geringen Mengen der Substanz arbeitet. Es wurde deshalb vom Wägen des Kupfers abgesehen und nach der colorimetrischen Methode die Menge des Kupfers zu bestimmen gesucht, nach welcher die blaue Färbung einer ammoniakalischen Kupferlösung von 0,01 Grm. Kupfer in 100 C.C. als Vergleichungsflüssigkeit diente. Hiernach fand sich in 1 Grm. Asche 0,0001—0,02 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde nun in folgenden Thierclassen nachgewiesen:

1. Säugethiere.

a) 300 C.C. Harn eines gesunden Menschen gaben 3,6 Grm. kohlehaltiger Asche, aus welcher nach dem Verbrennen sehr wenig brauner Flocken und aus diesen Kupfer und Blei abgeschieden wurden.

b) 90 Grm. frischer Faeces eines Menschen hinterlassen 4,11 Grm. Asche, die, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, schwarzbraun wird und 0,002 Grm. Kupfer und ausserdem Blei giebt.

Da sich Kupfer im Harn und in den Faeces des Menschen findet, so muss es nothwendig auch im Fleische und Blut desselben vorhanden sein. Ein Versuch bestätigte diesen Schluss.

c) Etwa 50 Grm. Fleisch von den Rippen einer am Schlage verstorbenen Frau hinterliessen 0,65 Grm. kohlehaltiger Asche, welche mit Wasser ausgelaugt, sich leicht verbrennen liess und den Kupfer- und Bleigehalt ergab.

d) Im Magen und in den Gedärmen des canadischen Luchses fand sich Kupfer.

e) Desgleichen in denen des europäischen Luchses.

f) Desgleichen in denen des Gepard (*Cynailurus guttata*).

g) Desgleichen in denen des kleinen Nasenbären (*Nasua mexicana*).

h) Desgleichen in denen des rothbraunen Nasenbären (*Nasua rufa*).

i) Desgleichen in denen des kleinen Schakals (*Canis cancrivorus*).

k) Desgleichen wiederholt im Pferdefleisch.

l) Desgleichen im Rindfleisch.

Da das Liebig'sche Fleischextract die löslichen Theile des Rindfleisches in concentrirter Form enthält, so war es interessant zu erfahren, ob das im Organismus sich findende Kupfer diesen löslichen Theilen folgt, oder ob es in den ungelösten Geweben zurückbleibt, oder endlich

sich in beiden findet. 1 Grm. Liebig'sches Fleischextract (Fabrikat Giebert & Co.) hinterlässt nach dem Einäschern (wobei etwas der Chloralkalimetalle verdampft) 0,118 Grm. einer grünen geschmolzenen Salzmasse, die in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz wird und reichlich Kupferflitterchen giebt.

Auch im ausgekochten Rindfleische findet sich Kupfer.

2. Vögel. Kupfer wurde gefunden:

a) Im Brustfleische einer Kriek-Ente.

b) Im Eigelb eines Hühnereies.

c) Im Hühnerei-Eiweiss; in diesem viel weniger Kupfer, als im Eigelb.

3. Amphibien.

a) In der geometrischen Schildkröte.

b) In der gemeinen Eidechse. Ein Exemplar hinterliess 0,68 Asche, die sehr reichlich schwarzes Schwefelmetall gab, in dem mehr Blei als Kupfer enthalten war.

c) In der gemeinen Natter. Die Hälfte eines $1\frac{1}{2}$ Fuss langen Exemplars hinterliess 0,74 Grm. Asche mit 0,001 Grm. Kupfer.

d) Im braunen Frosch, von dem ein einziges Exemplar zum Kupfernachweis genügt.

4. Fische.

a) Im Aal.

b) Im Dorsch; in jenem mehr als in diesem.

5. Crustaceen.

a) In der Garneele (*Crangon vulgaris*) findet sich reichlich Kupfer.

b) Ein Exemplar *Scolopendra italica* hinterlässt 0,099 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

6. Insekten. 15 Grm. spanische Fliegen gaben 0,82 Asche mit 0,0006 Grm. Kupfer.

7. Arachniden. Zwei südamerikanische Buschspinnen gaben 0,02 Grm. Asche, aus der sich unzweifelhaft Kupfer abscheiden liess.

8. Annulaten. 75 Grm. frischer Regenwürmer gaben 10,6 Grm. Asche (worunter viel Erde), mit 0,002 Grm. Kupfer.

9. Mollusken. *Helix pomatia.* 1 Grm. Asche derselben gab 0,012 Grm. Kupfer.

10. Echinodermata. Zwei kleine Seesterne (*Asterias rubens*) getrocknet 1,75 Grm., gaben 0,723 Grm. Asche mit 0,001 Kupfer.

11. Entozoen. Im gewöhnlichen Bandwurm. Zwei Spulwürmer hinterliessen nur 0,027 Grm. Asche, aus der das Kupfer leicht reducirt werden konnte.

12. Zoophyten.

a) 1 Grm. Asche vom Badeschwamm gab 0,01 Grm. Kupfer.

b) Die dickhörnige Seerose (*Tealia crassicornis*). Ein Exemplar giebt 0,74 Grm. Asche mit 0,003 Grm. Kupfer.

Kupfer wurde in den Thieren demnach überall gefunden, wo man danach suchte, und wenn dies bei zufällig gewählten der verschiedensten Classen und der verschiedensten Länder gelang, so lässt sich auf allgemeine Verbreitung desselben im Thierreiche mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen. Da die Thiere nun theils direct, theils indirect von Pflanzen leben, so folgt, dass es auch in allen Pflanzen vorkommen muss, und da die Pflanzen ihre Aschenbestandtheile je nach ihrem Aufenthalte dem Erdboden oder dem Meereswasser entnehmen, so muss auch im Boden, wie im Meerwasser Kupfer allgemein verbreitet sein. In Pflanzenaschen haben John und Meissner das Kupfer bereits vor 50 Jahren und Sarzeau später in mehr als 200 verschiedenen Vegetabilien nachgewiesen, so dass der Letztere vergeblich nach kupferfreien Pflanzen suchte. Diese Angaben bestätigte und ergänzte Commaille in neuerer Zeit. In Ackererden ist wiederholt Kupfer nachgewiesen, und im Meereswasser haben Durocher und Malaguti, Field und Piesse Kupfer gefunden. Local mag die Schifffahrt zum Kupfergehalt des Meeres beitragen; denn ein Schiff mittlerer Grösse von 240 Commerzlasten Tragfähigkeit braucht etwa 1700 Kupferplatten à 8 Pfund zum Schiffsbeschlag, von welchen, je nach der Qualität

des Kupfers, oft in einem, längstens aber in fünf bis sechs Jahren die Hälfte und mehr vom Seewasser gelöst werden. Bei den 1000 und aber 1000 Schiffen, welche nicht nur die Meere durchkreuzen, sondern auch an allen Küsten getroffen werden und oft recht lange dort verweilen, muss so eine nicht unerhebliche Menge Kupfer im Laufe der Jahrhunderte ins Meerwasser gelangt sein.

Ist die Annahme der allgemeinen Verbreitung des Kupfers im Pflanzenreiche richtig, so muss sich Kupfer auch in Fabrikaten aus demselben nachweisen lassen, und um dies zu prüfen, wurde ein Material gewählt, welches die Chemiker tagtäglich verwenden und welches sich seiner ungemeinen Reinheit wegen des besten Rufes erfreut, nämlich das schwedische Filtrirpapier. 10 Grm. desselben, mit dem Wasserzeichen *J. Whatman*, gaben 0,03 Asche, aus der mit Leichtigkeit halbe Nadelkopfgrosse Plättchen metallischen Kupfers reducirt werden konnten.

Auch die Holzkohle giebt eine kupferhaltige Asche und da Papier und Kohle bei den vorstehenden Versuchen mit verwandt wurden, so muss sich die Befürchtung des Hineintragens des Kupfers in die untersuchten Objecte durch jene Materialien aufdrängen. Indess jede Reaction hat ihre Grenzen und wenn man Kupfer in 10 Grm. Papier und in 100 Grm. Kohle nachweisen kann, so gelingt es doch nicht bei 0,25 Grm. Papier (dem Gewicht eines Filters) und bei 0,1 Grm. Kohle. Auch ohne alle Anwendung von Papier und Kohle findet man Kupfer in den thierischen Organen und Geweben.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich demnach die ausserordentliche Verbreitung des Kupfers in allen Naturreichen, eine Thatsache, deren Bedeutung für die Physiologie, so wie für die gerichtliche Medicin und Staatsarzneikunde auf der Hand liegt und deren Verfolgung hoffentlich zu weiteren Forschungen in dieser Richtung Anlass geben wird.

Hamburg, den 30. Juli 1865.

Zur sanitätspolizeilichen Revision technischer Gewerbestätten;

von

A. Hirschberg in Sondershausen *).

Seit dem Jahre 1859 sind in hiesigem Lande periodisch wiederkehrende sanitätspolizeiliche Revisionen technischer Gewerbestätten eingeführt worden, bei denen das classische Werk „Handbuch der Sanitätspolizei von Dr. L. Pappenheim" als Grundlage gedient hat.

In Folgendem werden die Gesichtspuncte entwickelt, welche unter Berücksichtigung der localen Verhältnisse bei einigen dieser Revisionen maassgebend gewesen sind und hieran die Erfahrungen geknüpft, welche hierbei resultirten.

I. Kaufläden, Material- und Droguen-Handlungen.

1. Wie ist die Absonderung der Gifte, der giftigen oder schädlichen Farben oder sonstigen derartigen Materialien, ferner die der Phosphor-Zündrequisiten von den übrigen Waaren durchgeführt?

2. Wie und wo sind die Salztonnen placirt, aus welchem Material sind die Wagen, Messgefässe und Schöpfkellen, welche beim Verkauf des Salzes in Anwendung kommen; wie sind dieselben gehalten und wo werden die Gewichte zum Salzverkauf aufbewahrt?

3. Aus welchem Material sind die Gefässe und Utensilien zum Zapfen und Messen des Branntweins, des Essigs und der Liqueure, wie sind dieselben gehalten?

4. Auf ihre Unschädlichkeit zu untersuchen sind u. A. Cichorien, sogenannter Gesundheitskaffee, Schnupftaback, Oblaten, Essig, Branntewein, Pflaumenmus, eingemachte Gurken, Sardellen, Citronat u. dgl. m., ferner die Färbe der Papiere und der Stanniol, in welchen die Waaren verpackt sind.

5. Das Verzeichniss oder die Preisliste der Waaren ist einzusehen, um aus denselben oder auf sonst geeignete

*) Vom Herrn Verfasser im Mai 1865 eingesendet. D. Red.

Weise zu entnehmen, ob oder in welcher Ausdehnung die hier in Rede stehenden Gewerbetreibenden auf das Medicinalgebiet übergreifen.

Bei den hier einschlägigen Revisionen ward die Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, wie ausser der Absonderung der Gifte, Farben und Metallsalze von den übrigen Waaren, die der Phosphor-Zündrequisiten und Zündhütchen von den Nahrungsmitteln durchgeführt worden. Es fand sich mehrfach, dass beide Waaren so placirt waren, dass eine Verunreinigung der unterhalb stehenden Nahrungsmittel wirklich statt gefunden hatte. Die Phosphorzündhölzer dürfen nur in kleineren Quantitäten im Laden und zwar in offenen Stein- oder Metallgefässen aufbewahrt werden, während der grössere Vorrath in einer trocken gelegenen Niederlage, abgesondert von den übrigen Waaren, unterzubringen ist. Diese Anordnung wird namentlich in den ländlichen Hökerläden, wo oft in den dürftigsten Localitäten ein wirres Durcheinander der verschiedenartigsten Verkaufsartikel anzutreffen ist, mit Strenge aufrecht zu erhalten und die Befolgung durch die Ortspolizeibehörde zu controliren sein.

Das Salz wird gewöhnlich in grossen, mit Deckel versehenen Kisten oder Tonnen aufbewahrt und aus denselben im Einzelnen verkauft. Der Behälter muss dicht gefugt sein und der Deckel einen übergreifenden Rand haben; die Schöpfkelle zum Salz, so wie die Wagschale, in welchem das Salz verwogen wird, müssen von Holz sein. Zur Wagschale wird ein festes Holz genommen, welches vor der Verarbeitung gut mit Leinölfirniss getränkt worden; die Schale zur Aufnahme der Gewichte kann von Weissblech sein, die Schnüre an den Wagschalen sind von Hanfstricken, welche mit Leinölfirniss gut getränkt worden, herzustellen. Bei den Revisionen fanden sich meist beide Wagschalen von Weissblech, in einzelnen Fällen auch von Kupfer mit messingenen oder eisernen Kettenschnüren in nicht sauberem und stark oxydirtem Zustande vor. Zweckmässig wird

sundheitskaffee: rothbraunes Papier mit schwarzem Stempel — unschädlich.

7. *Café du continent:* rothes Papier, schwarzer Stempel — unschädlich.

8. Fein fein Gesundheitskaffee: hellbraunes Papier mit schwarzem Stempel — unschädlich.

9. Feinstes Kaffeesurrogat: rothes Papier mit gelbem Etiquett — beides bleihaltig.

10. Gesundheitskaffee: gelbes Papier — bleihaltig; schwarzer Stempel — unschädlich.

11. Germanischer Kaffee: grünes Papier — kupferhaltig; rother Stempel — bleihaltig; am Schluss rothes Papier — bleihaltig, schwarzer Stempel — unschädlich.

12. Brustcaramellen; rother Umschlag — starl bleihaltig.

13. Beste Zuikery Cichorie; blau Papier, schwarzer Stempel — beides unschädlich.

14. Fein präparirter Cacao-Thee; grünes Papier — arsen- und kupferhaltig.

Verwerflich sind ferner die in der Masse mit Chromgelb gefärbten Papiersäcke, um in denselben Nahrungsmittel für Menschen abzugeben.

Mennigroth gefärbte Oblaten gaben beim Verbrennen ein Bleikorn. Cochenilleroth verbreitete auf glühende Kohlen gestreut einen starken Knoblauchgeruch — Bei der Untersuchung der Farben auf Arsen ward die Farbe mit Ammoniak ausgezogen, dann mit Chlorwasser stoffsäure übersättigt und die bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit metallischem Kupfer behandelt.

II. Die Waaren und Utensilien der Conditoren, Zuckerbäcker, Chokoladefabrikanten, Pfefferküchler und Liqueur-Fabrikanten.

Bei ihnen sind zu beachten:

1. Die Farben der gefärbten Waaren.

2. Die Farben der Papierhüllen und Papierschnitzel, in welche die Waaren verpackt werden, ebenso die der Papiere, mit welchen die Schachteln zu den

Waaren ausgekleidet sind. Die Farben der Liqueure, ferner der Stanniol und die Zusammensetzung der sonst hier zur Verpackung verwendeten Metallfolie; die Farben der Fruchtsäfte, Fruchtgelées und Limonaden.

3. Das Material und die Haltung der Gefässe und Utensilien zur Bereitung des Eises und der Limonaden; die Messgefässe und sonstigen Utensilien zum Verkauf der Liqueure.

4. Sind Waaren oder Präparate vorräthig, welche als angebliche Heilmittel gegen Krankheiten angepriesen, resp. verkauft werden?

5. Sind die flaschenweise zum Verkauf gestellten *Liqueure* mit Etiquetten versehen, welche den Inhalt der Flaschen und die Firma des Fabrikanten tragen?

Die hier untersuchten Farben erwiesen sich durchgehends als unschädlich und dürften die Anilinfarben, nachdem in denselben ein billiges, leicht anzuwendendes und in der hier in Frage kommenden Verdünnung jedenfalls unschädliches Farbematerial dargeboten wird, die bisher angewandten Färbungsmittel immer mehr verdrängen, nicht zu gedenken, dass die fortschreitende Technik der Fabrikation der Anilinfarben, diese der Bestandtheile (vor Allem des Arseniks) entkleiden wird, welche ihre Verwendung bisher in manchen Fällen bedenklich erscheinen liess. Zum Roth wurde und wird noch eine mit Zinnsalz aus Fernambukholz oder Cochenille-Auszug niedergeschlagene Farbe verwendet, von welcher schädliche Wirkungen nicht bekannt geworden sind.

Feinere Confitüren sind vielfach mit Farben organischen Ursprungs gefärbt, welche in fester und flüssiger Form aus Frankreich und der Schweiz bezogen werden, von prachtvollem Ton, luft- und lichtbeständig sind und deren Fabrikation geheim gehalten wird. Ebenso sind die von dorther bezogenen, in der Masse gefärbten Enveloppes beschaffen. Die Schachteln, in denen solche Confitüren mitunter in den Handel gebracht werden, wa-

ren, bevor der Schwerspath zum Glaciren des Papier Verwendung gefunden, fast durchgängig mit weissem mit Bleiweiss glacirtem Papier ausgekleidet. Ge färbte Papierschnitzel zum Verpacken der Waaren sind meist Abfälle der so eben erwähnten bunten Papiere.

Anders verhält es sich mit den bunten Papieren, in welche die Zuckerbäcker und Pfefferküchler ihre Fabrikate, welche sie für die weniger wohlhabenden Clas sen der Bevölkerung, für die ländliche Bevölkerung und namentlich auf den Jahrmärkten feil bieten, zu verpacken pflegen. Hier kommen nicht allein zu Papierdüten sondern auch zum Einwickeln der Bonbons u. dgl fast nur Papiere vor, welche mit Blei- und Kup ferfarben gefärbt sind, und da die Innenseite sol cher Papiere vielfach mit der Farbe der Aussenseite be fleckt ist, so liegt die Gefahr der Verunreinigung de Waare nahe. In anderer Weise tritt derselbe Fall ein wenn die verpackten Waaren, wie oft, Neigung zum Feuchtwerden haben, und klingt es wahrhaft komisch wenn derart verpackte hygroskopische Fabrikate dann mit den pomphaftesten Anpreisungen als gegen allerlei Beschwerden wirksam empfohlen werden. Wie in den meisten deutschen Staaten, so sollen gesetzlich auch hierorts zu genannten Zwecken zwar nur solche Papiere verwendet werden, welche mit Saft- oder sonst unschäd lichen Farben gefärbt sind, so lange aber nicht die Bunt papier - Fabrikanten und -Händler ihre Fabrikate und Handelsartikel dieser Vorschrift gemäss herstellen, so lange wird, wie die tägliche Erfahrung lehrt, die Control schwer, ja fast undurchführbar bleiben.

(Die grünen arsenhaltigen Farben sind auch den grösseren Publicum nach und nach so verdächtig gewor den, dass deren Anwendung in der Tapetenfabrikation und zur Färbung von Kleiderstoffen immer selten wird. Dagegen floriren dieselben noch fortwährend als vielem weiblichen Kopfputz, indess auch hier fast durchgehends in Stearin incorporirt, in welcher Form

eine nachtheilige Wirkung derselben weniger zu befürchten ist.)

Die bei Bereitung des Frucht-, Vanille- und sonstigen dgl. Eises zur Verwendung kommenden zinnernen Gefässe dürften namentlich jetzt, wo die Centrifuge vielfach bei Gefrieren der Crêmes in Anwendung gebracht wird, bei sauberer Haltung kaum zu Bedenken Anlass geben. Wenn aber das Gemisch zu Milch-Crêmes, bevor es in die Form gebracht wird, eine Nacht über stehen bleibt, so ist es vorgekommen, dass unter gewissen Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-Verhältnissen die Oberfläche desselben sich rasch mit mikroskopischen Schimmel-Vegetationen bedeckt, welche auch das Innere der Masse durchsetzen und beim Genuss solchen Eises die Wirkungen hervorbringen können, auf Grund deren in den letzten Jahren solche Eissorten Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung geworden sind.

III. Bierbrauereien, Bierlagerkeller, Bierschankstätten.

A. Bierbrauereien, Bierlagerkeller.

1. Physiognomie und Haltung der Etablissements im Allgemeinen.

2. Aus welchem Material sind die Braupfannen und Kühlapparate hergestellt, und wie sind diese Utensilien gehalten?

3. Wie ist die Beschaffenheit der Verbindungsröhren, Kühlröhren, Seiher, Zapfen u. dgl.?

4. Wie ist die Stellung der Maischbottiche, der Braupfannen und der Kühlapparate nach der Localität und zu einander?

5. Wie ist die Malztenne, wie die Darre und der Malzboden beschaffen und gehalten?

6. Woher wird das Wasser zum Brauen entnommen?

7. Kann dasselbe ohne Weiteres oder erst nachdem es abgekocht oder sedimentirt worden, gebraucht werden?

8. Welche Gerstensorten werden zum Malz verwendet, auf welchem Boden sind dieselben erwachsen,

werden dieselben in grösseren Parthien angekauft, finde beim Wachsen verschiedener Sorten ein Unterschied stat und wie verhalten sich beim Maischen die gemischte Sorten? Wird helleres oder dunkleres Malz dargestellt und wie verhält sich das aus diesen verschiedenen Modi ficationen hergestellte Jungbier beim Gähren?

9. Ist der Gährkeller an der Brauerei oder von derselben entfernt belegen; auf welche Weise wird in letzterem Falle das Jungbier in den Gährkeller geschafft welche Temperatur hat derselbe und wohin mündet der selbe nach Aussen?

10. Wie ist der Lagerkeller beschaffen und ge halten, ist derselbe in Fels gehauen, durch Mauerwerk unterstützt oder aus solchem hergestellt? Bildet derselb eine gerade Flucht oder sind Abzweigungen vorhanden Wohin mündet derselbe nach Aussen?

Wie hoch ist die Temperatur des Kellers im Früh jahr, wie hoch im Sommer, wie ist die Luft in demsel ben beschaffen? Wird die Temperatur durch Eis reguli und wie ist der Eisbehälter construirt und belegen?

Sind die Fasslager von Stein oder von Holz? Lie gen die Fässer neben einander oder ein jedes in eine besonderen Abtheilung?

Wie sind Gewölbe und Sohle des Kellers beschaffe und gehalten; ist für das Spülwasser eine Abflussrinn vorhanden oder wie wird dasselbe sonst aus dem Kelle geschafft? Disponirt Temperatur und Feuchtigkeit de Kellers das Holz der Fässer und Fasslager zum Schim meln und wie wird dasselbe hiergegen geschützt? Wi ist das Luftloch des Kellers construirt?

B. Bierschankstätten.

1. Einrichtung und Haltung des Etablissemen im Allgemeinen.

2. Wird selbstgebrautes oder gekauftes Bie verschenkt? Wird in letzterem Falle das Bier ausgego ren oder ungegohren auf das Lager genommen? W

gross sind die Gebinde, aus denen das Schenkbier verzapft wird und aus welchem Material sind die Zapfen und Gemässe zu demselben, wie sind dieselben gehalten?

3. Unter welchem Theile des Gebäudes liegt der Keller, von welchen Gebäuden und sonstigen Localitäten wird derselbe von Aussen begrenzt? Wie ist das Gewölbe und die Sohle desselben beschaffen und gehalten, wie hoch ist die Temperatur, wie die Luft in demselben, ist hinreichender Gegenzug vorhanden? Wie wird die Reinigung desselben bewirkt, wie sind die Fässer und Fasslager gehalten? Werden in oder neben dem Lagerkeller für das Bier noch andere Materialien und welche aufbewahrt; wohin mündet derselbe nach Aussen?

Eine Verordnung des Fürstl. Ministeriums vom 7. Juni 1860 verbietet den Verkauf von saurem und sonst verdorbenem oder von sogen. wieder gut gemachtem Bier bei entsprechender Geld- oder Gefängnissstrafe. Dergleichen Bier soll entweder confiscirt oder durch Zusatz von Salz oder Asche denaturirt werden. Gleiche Strafen oder Nachtheile treffen Diejenigen, welche solches Bier auf Lager oder in oder bei Schanklocalen haben oder den Besitz desselben verheimlichen. Vergehen im Rückfalle ziehen Verdoppelung der Strafe und nach Befinden Concessions-Entziehung nach sich.

A. Das Bier, namentlich das Lagerbier, hat in den letzten Jahrzehnten als Genussmittel sowohl, als auch als sociales Element eine solche Bedeutung angenommen, dass hier die sanitätspolizeiliche Controle namentlich seit der Zeit geboten erscheint, wo das Brauereigewerbe in den meisten Staaten ein mehr oder weniger freies geworden ist.

In Bayern, wo bisher alljährlich der Gehalt des untergährigen Bieres gesetzlich festgesetzt wird, erstreckt sich diese Controle

1. auf gesundheitsschädliche Biere im Allgemeinen,
2. „ geringhaltige,

3. auf alterirte,
4. „ verdorbene Biere, und zwar ob mit oder ohn Schuld des Brauers.

Die chemische Untersuchung hat bezüglich des e sten Punctes in neuerer Zeit zwar brauchbare Anhalt puncte dargeboten, um die theilweise Ersetzung des H pfens durch distinct narkotische Stoffe nachweisen z können, aber es ist zur Zeit eine noch ungelöste Aufgab alle die vegetabilischen Stoffe auf analytischem Weg bestimmt nachzuweisen, welche wirklich oder vermein lich als Ersatzmittel des Hopfens verwendet werden. Ge wissenlose Brauer werden hiernach immer noch im Stand sein, ihr betrügerisches Thun fortzusetzen, ohne dass di oft begründeten Klagen des Publicums durch positiv Resultate der chemischen Untersuchung bewahrheitet wer den könnten. Auf der andern Seite ist aber auch nich ausser Acht zu lassen, dass wenn ein Bier „nicht gu bekommt", dies nicht immer als Beweis der Verfälschun desselben angesehen werden dürfe. Ein Bier kann au den besten Materialien eingebraut sein und wenn desse Alkohol-, Hopfenbitter- und Malzextractgehalt nicht in an gemessenem Verhältniss zu einander stehen, dennoch selbs mässig genossen, „schlecht bekommen". Prechtl sag in seiner „Technologischen Encyklopädie" II. 134.: „Für die Qualität des Bieres giebt es keinen Stillstand; wenn es aufhört besser zu werden, so beginnt die Periode sei ner Verschlechterung: der Zuckerstoff ist dann entwe der so weit erschöpft, dass die Essiggährung ihren An fang nimmt, wenn noch Ferment vorhanden ist, das Bier wird sauer, oder es ist das Ferment erschöpft, obgleich noch Zucker vorhanden ist, und es verliert sich die Kohlensäure, das Bier wird schaal, wenn es nicht in vollkommen luftdichten Gefässen sich befindet".

Das säuerliche Bier wird bekanntlich durch einen Zusatz von Natronbicarbonat wieder „gutgemacht" und werden hierzu unglaublich grosse Mengen dieses Sal zes verbraucht, entschieden nachtheilige Wirkungen nach

dem Genuss eines derart entsäuerten Bieres aber nicht wahrgenommen; doch wird dasselbe, besonders wenn grössere Mengen entsäuert worden, in verhältnissmässig kurzer Zeit vollständig ungeniessbar. Der süssliche Geschmack und Geruch, die dunklere Farbe, der zähe Schaum und eine Klarheit, welche von der Glanzhelle eines gesunden Bieres sich wesentlich unterscheidet, können als äusserliche Zeichen einer Künstelei angesehen werden, deren positiver Nachweis durch die Untersuchung der Asche des verdächtigen Bieres ausserdem zu erbringen ist. Zu bemerken bleibt, dass dies Gutmachen besonders beim Lagerbier vorkommt.

Um beurtheilen zu können, ob ein (Lager-) Bier mit oder ohne Schuld des Brauers verdorben ist oder dem Verderben rasch entgegen geht, sind die äusseren und inneren Bedingungen, unter denen dasselbe gebraut worden, gegohren und gelagert hat, in Betracht zu ziehen. Als äussere Bedingungen sind hier die Puncte A 1—5, als innere die A 6—9 zu berücksichtigen.

Die in neuerer Zeit errichteten Brauereien erfüllen in der Regel diese Bedingungen, anders ist es aber bei den älteren Brauereien, namentlich bei den kleineren Dorfbrauereien. Hier geben die Revisionen denn auch den Besitzern oder Benutzern derselben in der Regel willkommenen Anlass, durch Belehrung und guten Rath Missbräuche zu beseitigen und auf Einhaltung eines rationelleren Betriebs hinzuwirken.

In den Städten sind die älteren Brauereien vielfach in verhältnissmässig engen Strassen belegen, es mangelt in denselben oft an Luft und Licht und ist deren Einrichtung mehr auf ober- als auf untergährige Biere berechnet. In erhöhtem Grade gilt dies aber für die meisten Dorfbrauereien, in denen zwar in der Regel nur obergähriges Bier gebraut wird, wo aber bei den mangelhaften Einrichtungen das Gerathen des Gebräues mitunter von Zufälligkeiten abhängt, welche der Wirth oder der die Brauerei betreibende Arbeiter, welche Beide nicht

diese ausgestemmt, die Lücke mit Brennspiritus gefüll dieser angezündet und nachdem der Spiritus abgebrann die Lücke mit geschmolzenem Schwefel, dem etwas Gla pulver oder Bimssteinpulver zugesetzt worden, ausgego sen; auch das Ausgiessen mit geschmolzenem Schwef und sofortiges Verkeilen mit gutem Holz ist hier anwen bar. In beiden Fällen wird solcherart die, wenn auc nur geringe Fuge, mit einer gegen das Braugut indiff renten Substanz gedichtet. Zur Dichtung von Fuge bei denen wegen ihrer Lage dieselbe nicht anwendba ist nur Bast zu verwenden. In einem Falle fanden sic die Fugen mit Bast und Mehlteig erfüllt!

Die Praxis lehrt, dass es der regelmässigen Gährun des Bieres Eintrag thut, wenn man die hölzernen Küh geläger mit alkalischen Flüssigkeiten vollständig entsäu ert und begnügt man sich daher in der Regel, den i nern Raum derselben zeitweilig mit dünnem Brei vo gelöschtem Kalk zu überziehen. Um die Fugen de selben dicht zu erhalten, werden die Kühlschiffe, wen sie leer stehen, mit einer Wasserschicht bedeckt; wen dies Wasser aber nicht öfterer erneuert wird, so kan dasselbe, besonders wenn nach dem Ablassen das Küh schiff nicht jedesmal gut gereinigt wird, schädlich wirke

Die Maisch- und die Bottiche, in die das frisc gebraute Bier in einigen Brauereien abgelassen wird bevor dasselbe auf das Kühlschiff kommt, sollen ein solche Stellung haben, dass die aus der heissen Flüssig keit sich entwickelnden Wasserdämpfe rasch ins Fre abziehen können. Nie dürfen solche Kühlbottiche ihr Stellung unter dem Kühlschiff haben.

Die Malztenne soll gewölbt, das Gewölbe mö lichst glatt und gleich den Wänden stets in gutem Al putz gehalten sein; öfteres Abweissen beider mit Kal ist der Gesundheit des Malzes förderlich. Wo statt ein Gewölbes eine Holzdecke vorhanden, sollen die Zwische räume zwischen den Balkenlagen mit gesunden Brette verschlagen sein und müssen etwa sich zeigende Schwamm

gebilde sofort beseitigt werden. Dass hier das Imprägniren des Holzes behufs Conservirung desselben nicht am Orte, wird kaum der Bemerkung bedürfen. Die Sohle der Tenne sei, wenn nicht von Asphalt, doch aus mit Cement gefugten Platten oder hart gebrannten Steinen hergestellt und ist diese Fugung gut in Stand zu erhalten, besonders sind die Stellen zu berücksichtigen, wo die Sohle die Wände berührt. Der Quellbottich soll von Stein, hölzerne müssen so hoch gestellt sein, dass die Sohle unter denselben leicht gereinigt werden könne. Es ist darauf zu sehen, dass weder an und unter dem Quellbottich, noch in den Fugen der Ausplattung Malzreste sich festsetzen und dort weiter wachsen. Die Thüren der Tenne müssen mit einem wasserdichten Anstrich versehen und sauber gehalten werden, auch muss durch angemessenen Gegenzug eine gute Lüftung beschafft werden können.

Rauchdarren sind überall zu beseitigen, denn abgesehen davon, dass das Bier von dem auf diesen Darren dargestellten Malz einen räucherigen Geschmack annehmen pflegt, so werden auch die solchem Malze anhängenden brenzlichen Stoffe bei der Gährung mehr oder weniger störend wirken, namentlich dann, wenn, wie jetzt gewöhnlich, die obergährigen Biere nur schwach eingebraut werden, während in früheren Zeiten der grössere Gehalt des Bieres diesen schädlichen Einfluss weniger wirksam werden liess.

Kleinere Brauereien pflegen das Malz nicht selbst darzustellen, sondern aus Mälzereien zu beziehen, welche nach Einrichtung und Betrieb der Gegenstand sanitätspolizeilicher Controle sein können.

Die Beschaffenheit des Wassers, welches zum Brauen verwendet wird, ist ein vielleicht noch nicht hinreichend gewürdigtes, das Gerathen des Biers nicht unwesentlich bedingendes Moment. Im Allgemeinen darf angenommen werden, dass je reicher ein Wasser an schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk ist, sich dasselbe um

so weniger zum Bierbrauen eigne. Der beim Kochen solchen Wassers sich ausscheidende Pfannenstein schlägt beim Abkühlen der Würze eine den Gehalt derselben abschwächende Menge ihrer Bestandtheile mit nieder und sind die in den Kühlbottichen und Kühlgelägern sich vorfindenden Absätze zum Theil die Ergebnisse hiervon Ein weiches luftreiches Wasser eignet sich dagegen besonders gut zur Bierbrauerei und dürfte das in der Brauereien in Bayern zur Anwendung kommende Wasser die Güte des dortigen Biers mit bedingen; dass, wie die Erfahrung lehrt, bei gewissen atmosphärischen Zuständen die Gebräue nicht gerathen, wird, wie hier einschaltend erwähnt werden mag, durch den Ozongehalt der Atmosphäre rationell erklärt werden können.

Die zweckentsprechende Auswahl des Wassers liegt nun zwar im eigensten Interesse des Brauers, dennoch aber wird die Lage und die Beschaffenheit der Brunnen welche das Wasser zum Brauen liefern, der sanitätspolizeilichen Controle sich nicht entziehen dürfen. In dem Eingangs dieses Aufsatzes angeführten Pappenheimschen Werke sind unter „Trinkwasser" die Bedingungen entwickelt, nach denen die Lage der Brunnen und die Beschaffenheit des aus denselben geschöpften Wassers erklärt und beurtheilt werden muss, und lehrt die tägliche Erfahrung, dass aus Nichtbeachtung dieser Bedingungen so manches Brunnenwasser, abgesehen von seinen natürlichen Bestandtheilen, als menschliches Genussmittel unbrauchbar wird und werden muss. Wie verderblich manche Brunnenwässer aber auch für die Thiere werden können und wirklich werden, geht aus dem nach dem Genusse solcher Wässer sporadisch auftretende Milzbrande hervor. Nicht allein in grösseren Städten in deren Untergrunde u. A. Gas-, Telegraphen-, Wasser- und Kloaken-Röhren sich kreuzen, wo die Auswurfsstoffe einer mehr oder weniger dichten Bevölkerung den Boden imprägniren und im Regenwasser dem nicht immer undurchlassenden Untergrunde und von diesem

noch aus weiter Entfernung den Brunnenschächten zugeführt werden — nicht allein unter solchen Bedingungen finden sich Brunnen vor, deren Inhalt unbrauchbar ist. Die Abflüsse aus den Miststätten, aus den Aborten, aus den Küchen, den Schlächtereien, den Gerbereien und Färbereien, das von den Dächern frei abfliessende Regenwasser u. s. w., alles dies kann unter Umständen und wie der tägliche Augenschein lehrt, in der That den wesentlichsten Einfluss auf die Beschaffenheit der Brunnen auch der kleineren Städte und Dörfer äussern. Aber es wird, wie es scheint, vorläufig noch ein frommer Wunsch bleiben, dass bei Anlegung neuer Brunnen neben den baupolizeilichen auch die sanitätspolizeilichen Forderungen berücksichtigt werden möchten.

Wo das Wasser zum Brauen in Ermangelung anderer Bezugsquellen aus den Bächen genommen werden muss, welche die Städte und Dörfer frei oder auch in Rinnsalen durchfliessen, ist darauf zu halten, dass dasselbe durch Sedimentiren vor oder nach dem einmaligen Aufkochen geklärt werde. In manchen Gegenden wird noch heute aus demselben Wasser, in welchem der Flachs geröstet wurde, das Brauwasser entnommen, und wenn dasselbe auch durch längeres Fliessen einen Theil der Stoffe, welche dasselbe schwärzlich färben, abgesetzt hat, so wird eine vollständige Klärung desselben doch erst durch Aufkochen erlangt, wobei die Kesselwände sich am Flüssigkeitsrande mit einem schwärzlichen harzigen Absatz bekleiden. Nach dem vollständigen Erkalten ist dann solches Wasser zwar farblos, aber viel mürber von Geschmack als das ursprüngliche Fliesswasser unter gleichen Umständen.

Als bekannt darf vorausgesetzt werden, dass die Gerste je nach dem Boden, auf welchem dieselbe erwachsen, in ihren Bestandtheilen eine quantitativ relative Verschiedenheit zeigt. Diese Verschiedenheit wird ferner dadurch bedingt, dass die Gerste aus einem mehr

trocknen oder mehr nassen Jahre stammt und wenn d
selbe, ohne von Regen betroffen worden zu sein, e
geheimst worden ist. Diese Momente werden beim Mal
der Gerste ihren Einfluss üben und beim Ankauf d
selben so weit als thunlich nicht ausser Acht zu las
sein. Es wird sich daher empfehlen, bei einem Satz
Gerste eines Gewächses zu verwenden. Die grösse
Brauereien, welche ihren Bedarf mit Auswahl und
grösseren Parthien anzukaufen in der Lage sind, werd
daher sowohl in dieser, als auch in der Rücksicht, d
sie nur älteres Malz verbrauen, den kleineren Brauerei
gegenüber günstiger situirt sein.

Auf den neueren Darren wird, nachdem m
sich überzeugt, dass blondes Malz das haltbarste Bi
gebe, fast nur solches Malz bereitet. Um dem Biere ab
den gerade beliebten dunkleren oder dunkeln Farbent
zu verschaffen, wird dasselbe mit einem wässerigen A
zug von gebranntem Malz, auch wohl von gebran
tem Getreide gefärbt und kommt solche „Bierco
leur" fabrikmässig dargestellt im Handel vor. Bei ei
fachen Bieren werden zu demselben Zwecke der koche
den Würze färbende Pflanzenauszüge zugesetzt, welc
zugleich die Schüttung derselben beschleunigen.

Die Qualität der dem Jungbiere zugesetzten Hefe bedin
wesentlich die des Gährungsproductes und wird fast
jeder Brauerei nach längerer oder kürzerer Zeit si
hierbei ein Wechsel nothwendig oder nützlich erweisen

Das gekühlte Jungbier wird, wenn der Gäh
keller in unmittelbarer Nähe, durch Röhren in den Gäh
keller übergeführt. Oft liegt dieser Keller aber von d
Brauerei entfernt und wird dann das Jungbier butte
weise in die Bottiche des Gährkellers übertragen. Di
ses nicht empfehlenswerthe, durch die localen Verhältnis
aber gebotene Verfahren hat Uebelstände in seinem G
folge, welche auf die Güte des Bieres nicht ohne Ei
fluss sind.

In der Regel ist der Gährkeller vor dem Lage

keller belegen und bildet die erste Abtheilung desselben, hat seinen Ausgang ins Freie und pflegt durch Doppelthüren abgeschlossen zu sein. Eine Temperatur von + 4 bis 6° R. ist für die Untergährung die angemessenste, meist ist dieselbe aber höher, jedenfalls dann, wenn der Keller in oder in nächster Nähe der Brauerei nach Aussen mündet, eine Disposition, welche, wenn auch den Betrieb erleichternd, weder für das Braugut im Gähr- noch für das Lagergut im Lagerkeller vortheilhaft ist. Keine Absperrung, keine Ventilation wird verhindern können, dass die wärmere Luft aus der Brauerei und die Dämpfe aus der im Betrieb befindlichen Pfanne in den Keller dringen und dort in dem sich verdichtenden Wasser ätherische und sonstige vom Wasserdampf mechanisch aufgenommene Stoffe absetzen, welcher Absatz die Grundlage zu Schimmelvegetationen und Luftverderbniss abgiebt.

Die Keller zum Lagerbier sollen nach der Nordseite belegen und mit einem Vorraum versehen sein, der durch Doppelthüren geschlossen wird; der Zwischenraum zwischen diesen Thüren, so wie die äussere Seite der Thür ist im Sommer zur Abhaltung der Wärme durch Strohgeflecht zu schützen. Ein bedachter Vorbau, welcher die Sonnenstrahlen von der Thür abhält, ist diesem Zwecke noch förderlicher. Die Keller selbst sind zum Theil in Fels gehauen, zum Theil durch Mauerwerk gestützt oder auch durchaus von solchem erbaut. In ersterem Falle sickern in den meisten Fällen die Tagwasser durch das Gewölbe, incrustiren dasselbe mit der Zeit mit losen Tropfsteingebilden und muss dann dem Wasser ein Sammelpunct gegeben werden. Die niedere Temperatur, welche in solchen Kellern herrscht, ist zwar vortheilhaft für die Conservirung des Biers, die Feuchtigkeit giebt aber auch Anlass zur Entstehung von Schimmelgebilden und wird ein undurchlassendes Gestein daher für einen Felsenkeller vorzuziehen sein. Etwaiges Mauerwerk muss mit besonders gut gebrannten Steinen hergestellt und mit gutem Cement verstrichen sein.

Unzweckmässig ist es, die Keller in einer gerade Flucht anzulegen. Je mehr Abzweigungen angebrach werden können, desto eher wird es möglich sein, durc zeitweiliges Vermauern einzelner Kellerabtheilungen da dort lagernde Bier vor den nachtheiligen Einflüssen ab zuschliessen, welche etwa in andern Abtheilungen wirk sam geworden. In Kellern, wo die einzelnen Fässer j in einer besonderen Abtheilung liegen, eine Einrichtung welche ihrer Kostspieligkeit wegen zu den weniger oft vor kommenden gehören möchte, ist insofern noch eine beson dere Bürgschaft für die Gesunderhaltung des Bieres ge geben, als durch diese Einrichtung die nahe Berührung de Fässer untereinander vermieden wird, ein Moment, wel ches mehr als es den Anschein hat, von Wichtigkeit ist

Die Fasslager sollen aus Stein oder wenn vo Holz, dieses, bevor es in den Keller gebracht wird, mi einer schwachen Auflösung von Kupfervitriol ode Chlorzink getränkt werden. Kreosot leistet hier nu eine gewisse Zeit hindurch seine Dienste, dauernd ver mag dasselbe den Einflüssen nicht zu widerstehen, welch Kellerluft und Feuchtigkeit auf dasselbe ausüben und is noch zu berücksichtigen, dass eine mit Kreosotdün sten erfüllte Kellerluft der gesunden Entwicke lung des Bieres hinderlich werden kann. Di erstgenannten beiden Mittel sind indess zur Conservirun der Fässer selbst natürlich nicht anwendbar, un muss hier durch stetes Reinhalten der Aussenwand de Fässer das Schimmeln derselben verhindert werden. J mehr das Bier sich seiner Reife nähert, desto rasche werden im Allgemeinen die Fässer mit Schimmel be schlagen, und wird ein geübtes Auge von der Farbe de Schimmels auf den Fässern auf die Beschaffenheit de Bieres in den Fässern schliessen können. Weiss Schimmelvegetation ist in der Regel ein Zeichen, das das Bier noch vorwärts — grünliche hingegen, das es unzweifelhaft rückwärts geht. Wenn durch da Auspichen der Fässer der Inhalt derselben vollständi

nach Aussen abgeschlossen werden könnte, so würden die Fässer überhaupt nicht oder doch nur wenig beschlagen. Ein indifferenter, aber haltbarer Ueberzug der inneren Fasswandungen, der solches leistet, ist, so viel bekannt, noch nicht dargeboten.

Die Sohle des Kellers soll ausgeplattet und unterhalb des Kopfendes der Fässer mit einer Rinne versehen sein, deren Abfluss nach dem Eingang zum Keller zu leiten und dort in einer ebenfalls ausgeplatteten Vertiefung zu münden hat, in welcher die Abflüsse sich sammeln und aus welchen dieselben aus dem Keller entfernt werden. Da in diesen Vertiefungen die Cruditäten aus dem Keller sich ansammeln, so ist auf sorgfältige Reinhaltung derselben zu halten. Zweckmässig ist es, die Sohle des Kellers ab und an mit einem Gemisch von gelöschtem Kalk und Sägespänen abreiben zu lassen; sodann ist es erforderlich, dass, nachdem der Keller entleert und gelüftet worden, alljährig Gewölbe und Wände mit scharfen Besen abgekehrt und dann mit Kalk abgeweisst werden.

Die Temperatur des Kellers soll, wenn derselbe seinem Zweck vollständig entspricht, + 4° R. nicht übersteigen, in den meisten Kellern schwankt dieselbe aber, namentlich in den Sommermonaten, gewöhnlich zwischen + 4 und 8° R. und übersteigt dieselbe auch zuweilen. Dass unter solchen Verhältnissen die feuchte Kellerluft, namentlich wenn Keller, Fasslager und Fässer nicht sehr reinlich gehalten werden, ihren verderblichen Einfluss auf das lagernde Bier ausübt und selbst das gesundeste dem Rückgange rascher, als es wohl sonst der Fall, entgegenführe, wird durch die täglichen Vorkommnisse bestätigt, und kann nicht genug darauf hingewiesen werden, dass eine zu hohe Temperatur des Kellers besonders und erst dann von nachtheiligem Einfluss sei, wenn der Keller Moder oder Schimmel enthält.

Um nun auch in den Sommermonaten in den Kellern eine gleichmässig niedrige Temperatur zu erhalten,

hat man in, und wo dies nicht thunlich, neben denselben Eisbehälter angelegt. Die älteren Anlagen dieser Art haben zum Theil den Fehler, dass die Wandung derselben auf einer Seite unmittelbar an die des Kellers anliegt oder durch dieselbe gebildet wird, in welchem Falle der Inhalt des Eisbehälters, ohne die beabsichtigte Wirkung zu äussern, leichter schmilzt. Bei neueren Anlagen dieser Art ist dieser Fehler vermieden. Die grösste Wirkung wird erreicht, wenn der Eisbehälter in der Mitte des Kellers und von allen Seiten freiliegend aus festem Mauerwerk erbaut wird. Derselbe soll im Innern die Form eines umgekehrten Zuckerhutes haben mit einem Rost und mit verschliessbaren, nach Innen gehenden Oeffnungen versehen sein. Wenn der Untergrund das vom Schmelzen des Eises herrührende Wasser nicht aufzunehmen vermag, so ist auf andere Weise für Beseitigung desselben zu sorgen. Der obere Theil des Eisbehälters muss durch das Kellergewölbe nach Aussen reichen, das Mannloch des Behälters mit Bohlen und schlechten Wärmeleitern geschlossen und wenn möglich in Baumschatten mit einem Erd- und Rasenhügel bedeckt sein.

Das Luftloch des Kellers geht am Ende desselben zu Tage. Soll dasselbe seinem Zwecke entsprechen und die erforderliche Erneuerung der Luft im Innern des Kellers vermitteln, so muss für angemessenen Gegenzug gesorgt werden. Das Holzwerk der Kellerthüren wird mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder Chlorzink getränkt.

Das bisher Gesagte bezieht sich nun zwar vorzugsweise auf die Bedingungen, nach denen die Qualität des Lagerbiers beurtheilt werden kann, dieselben werden aber auch mit einigen Modificationen bei der Beurtheilung des einfachen Bieres in Betracht kommen müssen. Während ersteres streng genommen ein Luxusartikel, dient das andere zur Nahrung und Erquickung der minder Begüterten und wenn durch gutes einfaches Bier der Genuss des Branntweins gemindert werden kann, so

ist es Aufgabe der Aufsichtsbehörde, die Brauer anzuhalten oder, so weit als thunlich, in den Stand zu setzen, dieses Bier in guter Beschaffenheit einzubrauen und zu erhalten. Nicht zu bezweifeln aber ist, dass beim obergährigen Bier mitunter die widersinnigsten und in ihrer Wirkung auf den menschlichen Organismus oft nachtheiligen Künsteleien vorgenommen werden, ohne dass dieselben, wie schon oben bemerkt, auf analytischem Wege bestimmt nachgewiesen werden könnten. Verschiedene Gewürze, Süssholz, Fichtensprossen und andere an und für sich nicht schädliche Ingredienzien, schlimmerer nicht zu gedenken, sollen oft ein an sich schwaches Bier aromatisch, aber auch gehaltreicher erscheinen lassen, indess ist anzunehmen, dass ein solch an sich schwaches gekünsteltes Bier sich nicht lange hält. Der Nachtheil für die Consumenten bleibt hiernach derselbe und ist die Harmlosigkeit mancher Brauer so gross, dass sie aus dergleichen Künsteleien gar kein Geheimniss machen.

Glanzhelle und erfrischender Geschmack sind die einzigen sicheren äusseren Zeichen eines gesunden Bieres. Eine leichte Trübung, welche dem Biere ein mehr oder weniger opalescirendes Ansehen giebt, kann daher rühren, dass das noch verhältnissmässig junge Bier noch nicht alle Hefe abgeschieden hat, und tritt solche Trübung gewöhnlich dann auf, wenn das Bier sehr kalt ist, verschwindet aber, wenn das Bier die gewöhnliche Temperatur angenommen hat, andererseits kann dieselbe aber auch den Anfang des Abwärtsgehens des Bieres bezeichnen. Die allzugrosse Bitterkeit des jungen Lagerbieres mindert sich gewöhnlich, wenn dasselbe älter geworden, indem ein Theil derselben der sich ausscheidenden Hefe folgt. Wenn dem Lagerbiere durch Natronbicarbonat aufgeholfen worden ist, so hat dasselbe auch zuweilen ein Bitter, welches von fremdem Zusatz herrühren dürfte und dessen Natur nicht bekannt. Sicher aber ist, dass eine gewisse Industrie dergleichen Hülfsmittel darbiete. Das vor einigen Jahren in den Handel

gebrachte Hopfenextract scheint in der Praxis keine Boden gewonnen zu haben und wird, da die positiv Gewissheit, dass nur tadelloser Hopfen zur Darstellun desselben verwendet worden, nicht immer gegeben we den kann, diesen Boden auch kaum gewinnen. Das b diesem Extract gewonnene und mit demselben in de Handel gebrachte ätherische Hopfenöl, bei welchem de Nachweis seiner Aechtheit und Güte schon eher z führen wäre, ist in kleinen Mengen angewandt, wo geeignet, dem Biere ein angenehmes Hopfenaroma z verleihen und die Haltbarkeit des Schenkbieres zu e höhen.

B. Wo die Brauereien mit Schankstätten ve bunden sind, wird die Einrichtung der letzteren kau zu besonderen Bemerkungen Veranlassung geben. A ders aber ist es, wenn der Wirth das Bier in grössere oder kleineren Fässern aus der Brauerei entnimmt un daher für Pflege desselben Sorge zu tragen hat. Vo den ländlichen Schenkwirthen bei uns wird das einfach Bier gewöhnlich als Jungbier aus den Brauereien geho und, nachdem es in den Wirthskellern ausgegohren, en weder von der Hefe ab oder nachdem es zuvor in kle nere Fässer abgezogen worden, verzapft. In ersteren Falle scheint das Bier, bei kühler Lagerung und wen ein solches Fass nicht zu lange am Zapfen geht, sic besser und länger zu halten. Als Regel aber ist festzu halten, dass ausgegohrenes Bier ohne Hefe aus Fässer verzapft werde, deren Grösse dem muthmaasslichen Ver brauch auf zwei bis drei Tagen entspricht. Man finde in Schankstätten, besonders in Dorfschenken, sehr o sogenanntes „abgesetztes Bier", Reste aus grösseren Fä sern, welche säuerlich oder schal geworden, zu herab gesetztem Preis an die ärmere Bevölkerung verschenk werden. Hier wird die Aufsichtsbehörde durch Vernich ten oder Denaturiren solchen Bieres die nach theiligen Folgen, welche der Genuss desselben, namentlich im Sommer, nach sich zieht, zuvorkommen müssen. Be

Schenkbier jeder Art sind die auf dem Spunde des Fasses anzubringenden Vorrichtungen zu empfehlen, durch welche der Zutritt der äusseren Luft zu dem Inhalt desselben abgehalten wird. Das Spritzen des Bieres, eine unappetitliche und nur das Auge bestechende Operation, ist nicht zu gestatten.

Kupferne Gemässe sind hier, da die Reinhaltung derselben nicht immer und nicht oft genug in dem erforderlichen Grade zu geschehen pflegt, durch solche von Zinn oder Weissblech zu ersetzen.

Wie beim Lagerbier, so sind auch beim einfachen Bier Lage, Einrichtung und Haltung der Keller die Haltbarkeit und Güte desselben wesentlich bedingende Momente. Nicht selten aber sind solche Keller an der Südseite gelegen, mitunter sind dieselben vor den Ein- und Abflüssen der Aborte, Pissoirs und der Düngerstätten nicht hinlänglich geschützt, oft wird auch das von den Dächern frei abfliessende, d. h. in einer Rinne nicht gesammelte Regenwasser den Kellern, aus den schon weiter oben entwickelten Gründen, nachtheilig und muss in solchen Fällen die erforderliche Abhülfe geschafft werden. Ferner dürfen in Kellern, in welchen Bier lagert, nur dieses oder nur noch Spirituosen, nicht aber Nahrungsmittel, als z. B. Kartoffeln, Käse, gekochtes und rohes Fleisch, saure Milch, Sauerkraut, saure Gurken, Brod u. s. w. aufbewahrt werden. Im Betreff der Haltung des Kellers im Allgemeinen, der Fasslager und der Reinhaltung beider gilt das bereits unter A. Angeführte.

Die Ventilation solcher Keller ist durch Herstellung eines zweckentsprechenden Gegenzugs zu beschaffen und wenn das Kellerloch in einen Hof in der Nähe der Miststätte mündet, so ist dasselbe mit einem nach Oben verlängerten Schlot zu versehen.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass bei der Revision von kleineren, namentlich ländlichen Brauereien und Schankstätten, zwar ein dem Umfang und den Mit-

teln derselben entsprechender Maassstab angelegt, dass aber auch in diesen Fällen auf Erfüllung der Grundbedingungen hingewirkt werden müsse, deren Einhaltung die Gesunderhaltung des gut eingebrauten Bieres verbürgen kann.

IV. Zündholzfabriken.

Bei ihrer Beurtheilung hat man zu fragen:

1. Wo liegen die Fabriken, sind in der Nähe derselben bewohnte Gebäude?

2. Welche Materialien werden zur Zündmasse gebraucht, wie und wo werden dieselben aufbewahrt?

3. Werden die Hölzchen durch Menschenhand oder durch eine besondere Maschine in die Rahmen eingelegt, oder bündelweise geschwefelt und getaucht?

4. Wird gewöhnlicher Stangenphosphor oder Schwefelphosphor zur Masse genommen? Geschieht das Schmelzen des Phosphors in luftdicht verschlossenen, mit Haube, Rührer und Ableitungsrohr versehenen Gefässen, oder in offenen Gefässen unter einem Rauchfange?

5. Geschieht die Bereitung der Masse unter einem gutziehenden Schornsteine?

6. Wird die Masse mit Gummi, Leim oder Dextrin bereitet?

7. Ist das Tauchlocal und der Schmelzraum von den übrigen Räumen getrennt?

8. Wie ist für das Ableiten der Dämpfe beim Tauchen der geschwefelten Hölzer gesorgt?

9. Ist die Trockenkammer abgesondert von den übrigen Räumen? wie ist die Ventilation dieses Raumes beschaffen, ist derselbe feuersicher ausgestattet und dient derselbe auch als Durchgang oder zu sonstigen Zwecken?

10. Wo geschieht das Verpacken der fertigen Waare, wo und wie wird dieselbe aufbewahrt?

11. Welche Mittel werden angewandt, um die Luft

in den Fabriklocalen überhaupt rein zu erhalten, event. dieselbe zu reinigen?

12. Welche Art von Individuen nach Geschlecht, Alter und Gesundheitszustand werden als Arbeiter verwendet resp. zugelassen, welche Controle wird über den Gesundheitszustand derselben geführt, welche Vorsichtsmassregeln werden angewandt, um dieselben vor der Phosphornekrose und den nachtheiligen Folgen zu schützen, welche aus der Handhabung sonstiger giftigen Materialien entstehen können, und wie ist der Gesundheitszustand der Arbeiter?

13. Auf welche Weise und wie oft wird die Reinigung der Fabriklocalitäten, Arbeitstische, Utensilien etc. vorgenommen und wo bleiben die Abgänge aus der Fabrik?

Die Fabrikation von Zündhölzern wird in hiesigem Fürstenthum ziemlich schwunghaft betrieben, grössere Fabriken sind zwar nicht vorhanden, indess finden in den vorhandenen Etablissements dieser Art wohl an 100 Personen beiderlei Geschlechts und jeglichen Alters Beschäftigung. Die Fabriklocale, in der Regel ursprünglich Gartenhäuser und von allen Seiten freiliegend, waren, bevor eine Revision derselben statt gefunden, wenig oder gar nicht darnach eingerichtet, dass die Arbeiter vor den nachtheiligen Einflüssen ihrer Beschäftigung Sicherung erhielten und sind mehrere Fälle von Phosphornekrose vorgekommen, welche Entstellung der Betroffenen, in einem Falle sogar den Tod zur Folge hatten.

Die meisten Fabrikstätten dienen nur zu genanntem Zwecke, anders ist es mit denen in Neustadt am Rennsteige in der Oberherrschaft, wo auch Zündhölzer fabricirt werden. Hier wird die Herstellung derselben meist in den Hausküchen und in den Wohnstuben betrieben, und nur in einzelnen Häusern sind abgesonderte Arbeits- und Trockenräume vorhanden. Die Leute, welche die Zündhölzer in ihren Küchen und Wohnstuben verar-

Seite, wo der Arbeiter steht, mit einem Fenster ausgestatte sein, damit dieser, ohne die aus der Masse sich entwickeln den Dünste einathmen zu müssen, das Tauchen der Höl chen ausführen könne. Unter diesem Mantel befinde sich auch die Schwefelpfanne. Um die Phosphor- un Schwefeldämpfe sicher abzuleiten, ist der Zug des Schorn steins möglichst wirksam zu machen. Sowohl dieser, al alle übrigen Fabrikräume sollen hoch, hell und geräumi angelegt und so lange die Witterung es gestattet, solle die Arbeiten bei offenen Fenstern verrichtet werden

4. Die Trockenkammer, in welcher die fertige Waar im Winter oder bei ungünstiger Witterung getrockne wird, muss feuerfest und gewölbt sein und darf nich als Durchgang oder zu sonstigen Zwecken dienen. Di gut schliessende Eingangsthür muss inwendig mit Blec beschlagen, in der Wölbung der Kammer auch eine Oef nung angebracht werden, welche die Mündung eines ge mauerten Dunstzuges bildet, der über die Dachhöhe hin aus verlängert, sich nach Oben allmälig erweitert. Die ser Dunstzug ist durch einen Schieber von Eisenblec verschliessbar, welcher durch die Wand der Kamme geht und von der Hausflur aus gehandhabt wird. E ist für gehörigen Gegenzug zu sorgen und muss de Ofen, durch welchen die Kammer geheizt wird, ausser halb derselben angebracht werden.

5. In dem zum Verpacken der fertigen Waar bestimmten Raume dürfen die Arbeiter nicht zu gedräng sitzen und muss derselbe mit einem in der Decke befind lichen, bis über die Dachhöhe hinausreichenden hölzerne Dunstfange versehen sein. Um die Ventilation z fördern, sind hier unter den Fenstern in der Fussboden höhe Oeffnungen anzubringen, welche wie der Dunstzu durch Klappen verschliessbar sind.

Zum Lagern der verpackten Waare muss ein beson derer Raum vorhanden sein.

6. Arbeitsräume, Tische, Utensilien u. s. w. müsse wöchentlich mehre Male mit feuchten Sägespänen gu

gereinigt und der Kehricht muss verbrannt werden. Wöchentlich einmal sind die Arbeitsräume zu scheuern.

7. Jüngere Kinder, namentlich solche, welche noch nicht schulpflichtig sind, dürfen in den Fabriken nicht beschäftigt werden; schulpflichtige Kinder dürfen durch Beschäftigung in den Fabriken vom Schulbesuch nicht abgehalten und ausschliesslich nur zum Einlegen der angetauchten Hölzer in die Rahmen verwendet werden.

8. Personen, welche an häufigem Husten oder Brustbeklemmung leiden, dürfen in den Fabriken nicht beschäftigt werden.

9. Personen, welche an cariösen Zähnen, an frischen Zahnwunden, an blutendem oder eiterndem Zahnfleisch leiden, sind eben so wenig als Arbeiter anzunehmen. Solche, welche offene oder eiternde Stellen am Körper haben, sind auf die Nothwendigkeit, dieselben öfters zu reinigen, aufmerksam zu machen.

10. Den Arbeitern sind Arbeitsoberkleider zu halten, welche sie bei der Arbeit überwerfen und beim Verlassen der Arbeit wieder ablegen. Es ist darauf zu halten, dass die Arbeiter vor dem Verlassen der Fabrik Gesicht und Hände gehörig waschen und sind denselben zu dem Ende Waschwasser, Seife und Handtücher vorzuhalten. Ebenso müssen dieselben den Mund öfterer mit einer Mischung von gebrannter Magnesia mit Wasser oder mit Kalkwasser gut ausspülen. Das Essen in den Fabrikräumen ist unbedingt zu untersagen.

11. Die Revision der Fabriken ist namentlich im Winter oder bei ungünstiger Witterung wiederholt vorzunehmen.

Als Luftreinigungsmittel haben sich Ammoniakdämpfe vorzüglich bewährt. Wenn dieselben richtig angewendet werden, so sind dieselben für die Arbeiter nicht unbequem und verschwindet der Phosphorgeruch in kürzester Zeit, und angefeuchtetes Lackmuspapier, welches in der phosphorischen Luft der Fabriken geröthet wird, reagirt dann nicht mehr auf Säure. Da die

Mischung von Ammoniaksalz mit Kalk, aus welcher da Ammoniak entwickelt wird, ihre Dienste bald zu versa gen pflegt, so ist es zweckmässig, statt derselben de sogen. doppelten Salmiakgeist (*Liquor Ammonii caust. du plex*) zu verwenden und selbigen zu dem Ende in flache Gefässen gelinde zu erwärmen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl der Vor rath von Phosphor, als der übrigen zur Verwendung kommenden ätzenden und starkwirkenden Substanzen i feuerfesten, kühl gelegenen Behältern unter Schluss ge halten werden muss und nur dem Inhaber der Fabrik zugänglich sein darf.

Beiträge zur Toxikologie;

mitgetheilt von

C. Begemann in Hannover.

Kalium ferrocyanatum, Blutlaugensalz. Einem mittel grossen Fleischerhunde wurde 1 Drachme Blutlaugensal in Wasser gelöst beigebracht. Das Thier zeigte nich die geringste Veränderung im Befinden, es blieb munter wie zuvor. Am folgenden Tage erhielt dasselbe, da e aus andern Gründen getödtet werden sollte, 1 Scrupe Cyankalium, gleichfalls in Wasser gelöst. Sofort verfie der Hund in gewaltige Beängstigungen und krampfhaft Verzuckungen. Es währte jedoch eine geraume Zeit, eh der Tod erfolgte. Nach diesen Versuchen ist, wie j bereits bekannt, das Blutlaugensalz nicht giftig. Da Cyankalium wirkt sehr energisch, jedoch anders wi Blausäure. Die Blausäure äussert ihre Wirkung, nac den gütigen Mittheilungen des Herrn Dr. Harms, au das verlängerte Mark, das Cyankalium aber auf da Rückenmark, weswegen bei Anwendung des letzteren di furchtbaren Beklemmungen.

1 Scrupel Cyankalium enthält ungefähr so viel Cyan wie 9 Gran wasserfreier Blausäure, welche 450 Gra

wasserhaltiger officineller Blausäure entsprechen. Eine solche Gabe Blausäure würde den Hund sofort getödtet haben.

Kalium rhodanatum. Einem grossen, wegen Alter aber abständigen Neufoundländer wurden nach und nach in 4 Tagen folgende Gaben Schwefelcyankalium in wässeriger Lösung gegeben. Am ersten Tage 10 Gran, am 2ten Tage ein Scrupel, am 3ten Tage 2 Scrupel, am 4ten Tage 4 Scrupel. Sämmtliche Dosen blieben ganz und gar ohne Wirkung auf den Hund. In der mir zu Gebote stehenden Literatur finde ich nur bei Schlossberger die Angabe: das Rhodankalium scheint nicht giftig zu sein. Es geht aus den Versuchen hervor, dass es in der That nicht giftig ist.

Am 5ten Tage wurde dem Hunde 1 Scrupel Cyankalium in Wasser gelöst beigebracht. Der Hund starb unter ähnlichen Erscheinungen wie der vorige, es dauerte wieder sehr lange, ehe der Tod eintreten wollte. Um den Leiden des Thieres ein Ende zu machen, wurde dasselbe durch einen Herzstich getödtet.

Zur Hebung der Pharmacie.

Hanau, den 16. December 1865.

Herrn Dr. L. F. Bley, Bernburg.

In Wittstein's neuestem Hefte finde ich einen Bericht des internationalen Congresses der Apotheker-Vereine, und da ich weiss, dass Sie an der Spitze des norddeutschen Vereins stehen, so erlauben Sie mir wohl als College mein Urtheil in dieser Sache abzugeben, was dahin geht, dass ich die Beantwortung einiger der vorgelegten Fragen recht unglücklich finde.

Z. B. No. 4. Welchem Nothstande ist abzuhelfen, um der Pharmacie entsprechende Stellung zu schaffen?

Antwort in verschiedenen Versionen: Durch strenge Monopolisirung des Handels mit Arzneimitteln und Verweigerung von Rabatt!

Nach meiner Ansicht muss sich der Apotheker wi
senschaftliche Bildung aneignen, und dann bleibt ih
ein grosses Feld als Zwischenglied von Theorie und Pr
xis, diese nutzbringend zu verwerthen und in freier Co
currenz gegen Marktschreierei und Charlatanerie Pers
und Stand zur Geltung zu bringen.

Hoffscher Malzextract so wenig, als 5 oder 10 Pro
Rabatt an Staatsanstalten, was zudem nur den Apotheke
in grösseren Städten trifft, sind im Stande den gebild
ten Mann zu gefährden.

Pharmaceuten, deren einziger Ideenkreis sich um di
materielle Nutzbarmachung der Receptur dreht, und di
zu diesem Zwecke wohl selbst über ein Mittel nachde
ken, das in ihrer Apotheke allein geholt werden kan
deren Defectiren in Salben- und Syrupkochen besteh
werden auch mit Staatshülfe nicht dem stolz gehobene
Panier der Pharmacie als Wissenschaft folgen können.

Entschuldigen Sie, dass ich diese meine divergirend
Meinung Ihnen gelegentlich einer Sendung aufdringe.

Ich habe die Ehre, mich Ihrem freundlichen Gede
ken zu empfehlen.

Ergebenster College
Dr. C. Heräus.

Gewiss hat Herr College Heräus in Hanau, we
cher uns ein so schönes Beispiel von grossartiger Thätig
keit giebt, Recht, wenn er vor Allem möglichst hoh
wissenschaftliche Bildung den Apothekern empfiehlt al
Hülfsmittel, aller Concurrenz zu begegnen. Kleinliche
Materialismus und Schachergeist haben der Pharmaci
geschadet, aber dem Unwesen der Geheimmittelkrämere
entgegen zu treten, ist Pflicht der Apotheker, der Aerzte
der Medicinalpolizei, nicht bloss des Schutzes der Ap
theker wegen, sondern vielmehr zum Schutze des Publ
cums gegen Beschädigung an Gesundheit und Vermöge

Dr. L. F. Bley.

III. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Naturproducte der Jonischen Inseln;

von

Dr. X. Landerer.

Die sieben Jonischen Inseln, die jetzt zum Königreiche Griechenland gehören, zählen zu den fruchtbarsten und schönsten Inseln nicht nur des Adriatischen Meeres, sondern des ganzen griechischen Archipelagus. Die Zahl ihrer Bewohner beläuft sich auf 260—280,000, welche sich durch Handel im In- und Auslande Geldschätze und europäische Bildung aneigneten, so dass durch dieselben auch Cultur und Industrie eingeführt und diese Inseln im Verhältniss zu den andern sehr reich zu nennen sind. In Betreff der Haupt-Naturproducte dieser Inseln, die in der Production von Staphiden und in Oelgewinnung bestehen, erhielt ich folgende interessante statistische Mittheilungen.

In ölreichen Jahren werden von der Insel Corfu gegen 350,000 Fässer Olivenöl ausgeführt; aus Zante 40,000 Fässer; aus Cephalonien 10,000 Fässer; aus Ithaka 10—12,000 Fässer; von den Inseln Paxos 20—25,000 Fässer; Cerigo und Sancta Maura können bis zu 8000 Fässer erzeugen und ausführen.

Das zweite Haupt-Naturproduct sind die Staphiden, d. h. die getrockneten Rosinen, *Uvae passae minores Corinthiacae* genannt. Corfu, schon zu nördlich gelegen, ist den Corinthenpflanzungen nicht günstig, mehr dem Weinbau, und es werden auf der Insel viele Tausend Barrils sehr guten starken Weines erzeugt, der jedoch grössten-

theils von den Bewohnern selbst consumirt wird, und nur einige Tausend Barrils werden nach den andern Inseln ausgeführt. Bedeutend ist die Production und Ausfuhr von Staphiden von andern Jonischen Inseln. Aus Zante werden in glücklichen Jahren 15 — 16 Millionen englische Liter trockner Staphiden ausgeführt, aus Cephalonien 20—30 Millionen, aus Ithaka 600,000 Liter, von den andern Inseln, Cerigo, St. Maura und Paxos, zusammen etwa 3—500,000 Liter.

Was nun andere Naturproducte anbetrifft, so ist die Cultur der verschiedenen Getreide-Arten sehr weit zurück und der auf diesen Inseln gebaute Weizen und Gerste reicht kaum für 4—6 Monate aus, so dass der gegenüberliegende Peloponnes den Bewohnern der Jonischen Inseln zu Hülfe kommen muss; der grösste Theil des nöthigen Weizens wird aus Russland eingeführt.

Besonders hervorzuheben ist die Garten-Cultur, welcher die Jonier auf allen Inseln seit langen Jahren eine bedeutende Aufmerksamkeit widmeten. Es finden sich alle Arten von Fruchtbäumen mit den köstlichsten und veredeltsten Früchten, die der Orient erzeugen kann, ferner alle Sorten von Hesperiden-Früchten in Fülle und solcher Menge, dass sich auch der ärmste Mensch damit sättigen kann; ebenso sind alle Arten von Gemüse für den billigsten Preis zu erhalten, wie sich überhaupt alles Nöthige auf diesen schönen, unter dem prächtigsten Himmel liegenden Inseln findet.

Eine gleiche Aufmerksamkeit und Liebe zeigt sich bei den Inselbewohnern für die Blumen, namentlich bei den Zantioten. Auf dem Tische des Aermsten findet sich ein kleines Bouquet aus gewöhnlichen Blumen, während auf der Tafel und dem Tische des Reichen sich Blumenbouquets finden, die aus den seltensten und schönsten Blumen geschmackvoll vereinigt sind. Tausende von Blumenbouquets werden von der Insel Zante nach den andern Inseln ausgeführt und bilden einen nicht unbedeutenden und einträglichen Handelsartikel.

Ebenso wird auch der Viehzucht hinreichende Sorge gewidmet und ist alles in Menge vorhanden, so dass die Jonischen Inseln ein Schatz für das heutige Griechenland zu nennen sind. Seit einigen Jahren wird auch die Industrie in einigen Zweigen cultivirt. Auf den Inseln Cephalonien und Zante finden sich Liqueur-Fabriken, deren Producte nach der ganzen Welt versendet werden, und Tausende von Colonaten werden dafür eingebracht. Auf Zante finden sich Fabriken für Seidengewebe, die ihrer Haltbarkeit wegen allen europäischen Seidenproducten vorgezogen werden und dieser Insel Tausende von Thalern einbringen. Ebenso finden sich auf allen diesen ölreichen Inseln Seifenfabriken, deren ausgezeichnete Seifen bis nach Constantinopel und Odessa verführt werden. Ueber die Quantität der ausgeführten Seifen kann man sich einen Begriff machen, wenn man berücksichtigt, dass sich allein auf der Insel Zante 22 Seifen-Fabriken befinden.

Werden nun neben diesen Naturproducten noch die auf den Inseln vorkommenden Mineralproducte in Betracht gezogen, deren jährlich einige nützliche aufgefunden werden, indem die Untersuchung dieser Inseln in naturhistorischer Beziehung unter der englischen Regierung ganz vernachlässigt wurde, so werden hierdurch dem Staate grosse Vortheile erwachsen.

Schliesslich noch einige Worte über den Erdpech- oder den Steinöl-See auf der Insel Zante. Sechs Stunden von der Hauptstadt gleichen Namens liegt ein kleiner See, den die Zantioten *Pissa*, Pechsee, nennen. In der Nähe eines Gebirgszuges, der aus Uebergangskalk besteht, findet sich in einem kleinen Thale ein *Aqua uliginosa* und auf der Oberfläche desselben sammelt sich ein *Pissasphaltum*, d. i. eine Art *Malthum* von den Oryktologen genannt. Dasselbe ist schwarzbraun, dickflüssig wie der Theer, sehr leicht entzündlich und auf der Oberfläche dieses Breck-Wassers aufschwimmend, so dass dasselbe davon abgeschöpft und gesam-

melt wird. Die armen Leute gebrauchen diese unreine Naphtha zum Brennen in den Lampen und dasselbe spielt eine bedeutende Rolle als Heilmittel gegen Rheumatismus und andere ähnliche Leiden, indem die Leute dasselbe auf kleine Thierfelle schmieren und auf die schmerzenden Stellen legen. Das auf der Oberfläche sich ansammelnde Quantum scheint von verschiedenen Umständen abzuhängen, und zu Zeiten, wo Erdbebenstösse diese Insel oder den gegenüber liegenden Peloponnes beunruhigen, soll die Menge dieses Erdöles bedeutender sein, als zu andern Epochen. Gegen 7—800 Fässer können jährlich von dem Wasser abgeschöpft werden. Seit einigen Jahren wird dasselbe an eine Gesellschaft in Oesterreich verpachtet, nach Triest verführt und auf Steinöl oder Photogen verarbeitet.

Ueber die vulkanische Insel Mylos und eine Theiotherme daselbst;

von

Demselben.

Auf dieser in der Mitte des griechischen Archipels gelegenen Insel finden sich alle Mineralproducte vulkanischen Ursprungs. Es giebt hier nicht nur neptunische Mineralproducte, welche die Einwirkung des vulkanischen Feuers an sich tragen, sondern auch rein vulkanische Producte, Basaltmassen in Form von Säulen, die aus dem Meeresgrunde durch vulkanische Thätigkeit emporgestiegen sind und zerspaltet einen schauderhaften Anblick gewähren.

Auf der Südseite dieser Insel, an einem Orte, Ferlingii genannt, 4 Stunden von der Stadt Mylos, einige Schritte nur vom Meere entfernt, befindet sich eine Grotte, in der sich uns die interessantesten Phänomene eines in voller Thätigkeit begriffenen und noch wirkenden Vul-

kans vor Augen stellen. Diese so wie noch eine Menge solcher Grotten werden von den Einwohnern auf Mylos Σολφατάρα — Solfataren genannt.

Der Eingang in diese Grotte, die so gross ist, dass 10—15 Menschen einige Minuten sich darin aufhalten können, indem ein längeres Verweilen darin Schwindel, Reiz zum Husten und starken Schweiss verursacht, ist von Steinmassen, die aus zusammengestürzten Basalt- und Trachitfelsen bestehen, so umlagert, dass man nur mit Mühe und Gefahr in das Innere gelangen kann. Der Boden der Grotte ist mit lavaartigen Gesteinen bedeckt und Alles in derselben mit sublimirtem Schwefel überzogen. Ich habe wunderschönen krystallisirten Schwefel daraus erhalten, wie solcher nur selten zu sehen ist. In Folge des Schwefeldampfes, von welchem die Grotte erfüllt ist, und der Wasserdämpfe, die aus andern Oeffnungen aus dem Boden hervordringen, sind die Steinmassen so mürbe geworden, dass sie sich in einem fortwährend zersetzenden Zustande befinden, so dass oft ganze Blöcke derselben herunterfallen und diese schöne, wundervolle Grotte den Einsturz droht. Im Innern hört man ein Kochen und Sausen des Wassers, was auf die grosse Hitze der in einiger Tiefe sich findenden Steinmassen schliessen lässt. Aus dieser Grotte scheinen die Wasserdämpfe zu kommen, die, sich unterirdisch entwickelnd, unter dem Meeresspiegel in das Meer ausströmen und das diese Grotte umspülende Meerwasser bis zu einer Temperatur von 40° R. erwärmen. Die ausströmenden Dämpfe scheinen theils schwefligsaure Dämpfe, grösstentheils jedoch Schwefelwasserstoff zu enthalten, denn das Meerwasser, das sehr sauer auf Schwefelsäure reagirt, setzt eine Masse von fein zertheiltem Schwefel (Schwefelmilch) ab, und auch in Folge des sich im Meerwasser fein zertheilten Schwefelhydrats hat dasselbe eine milchähnliche Färbung angenommen.

Zu diesem Schwefelwasser von Ferlingii, welches des unangenehmen Schwefelgeruches wegen „stinkendes

Wasser", *Bromocrene*, auch *Bromolimni* von Ferlingü genannt wird, kommen die Leute, um Bäder zu gebrauchen. Bleibt man nur einige Minuten in diesem mit schwefligsauren Dämpfen und Schwefelwasserstoff geschwängerten Meerwasser, so fühlt man ein beissendes, brennendes Gefühl, die Haut röthet sich sehr stark und nach dem Gebrauch von einigen solcher Bäder zeigt sich ein Erythrem der Haut, weshalb man nur wenige Bäder gebrauchen kann. Die Einwohner von Mylos geben an, dass rheumatische und exanthematische Krankheiten in Folge von wenigen Bädern geheilt werden, und nach Angabe eines auf Mylos wohnenden Arztes sollen sogar Jahre lang an *Lepria* und *Elephantiasis graeca* Leidende von dieser Theiotherme oder besser Haly-Picro-Theiotherme geheilt worden sein. Auch im vergangenen Jahre fanden sich solche unglückliche Lepröse auf Mylos, die mit gutem Erfolge diese Thermen gebrauchten.

Alle Steine, die in dieser Höhle liegen, sind so heiss, dass man sie kaum anfassen kann, und wer nur wenige Minuten in dieser Höhle sich aufhält, geräth in den heftigsten Schweiss. Die Felsenspalten sind mit sublimirtem Schwefel bedeckt und in den Vertiefungen derselben sammelt sich eine Flüssigkeit, die aus concentrirter Schwefelsäure besteht und alle in der Nähe befindlichen Steinmassen zersetzt und auflöst. Das Gewölbe dieser Höhle schmückt Federalaun, auf dessen Bildung in derselben die Aufmerksamkeit des Naturforschers zu lenken von hohem Interesse ist. Dieser Federalaun (Amianth) zeigt verschiedene Farben. Ich sah solchen Federalaun in dieser Höhle von röthlicher, veilchenblauer und anderer Farbe. Werden diese Massen herausgenommen und mit Wasser ausgewaschen, so zeigt sich derselbe weiss und dem gewöhnlichen Amianth ähnlich. Dieses sonderbare Mineralproduct wurde wahrscheinlich schon in den ältesten Zeiten aus dieser Höhle geholt, um daraus Gewebe zu machen, *Lindones*, d. i. Leintücher, um die Todten einzuwickeln und darin zu verbrennen. Dieses sonder

bare Mineral scheint sich aus den Amphibolen und ähnlichen hornblendeartigen Gesteinen, welche die Decke dieser Höhle bilden, durch die fortdauernde Einwirkung der schwefelsauren Dämpfe zu erzeugen und erhält durch Lösungen von Eisen und Mangan die verschiedenen Färbungen. In dieser und in den andern Höhlen und Grotten, deren Gesteine durch vulkanische Hitze und saure Dämpfe denselben Zersetzungen und Veränderungen unterliegen, bildete sich auch aus den thonerdehaltigen Gesteinen basisch schwefelsaure Thonerde (Thonerde-Alaun — Gibsit-Masse), die in grosser Menge daselbst ausgebeutet und auf Alaun benutzt werden könnte. In der Mitte solcher weissen, basisch schwefelsaure Thonerdemassen enthaltenden Gesteine finden sich noch unzersetzte Schwefeleisenmassen, die in diesem Thonschiefer als Pyriten enthalten sind. Durch das Auslaugen dieser schwefelsauren Thonerdemasse liesse sich eine Menge eisenhaltigen Alauns gewinnen und auch in diesen Höhlen sammelt sich in den Vertiefungen des Bodens eine höchst saure, ätzende Flüssigkeit, die aus freier Schwefelsäure, schwefelsaurem Eisenoxyd und Alaun besteht.

In diesen Höhlen liesse sich noch eine Menge von andern Producten und vulkanischen Erzeugnissen auffinden, wozu jedoch viel Zeit und Mühe verwendet werden müsste. Jedenfalls sind diese Höhlen ein natürliches chemisches Laboratorium und der Besuch derselben für jeden Naturforscher von hohem Interesse.

Ueber die Schlacken des Laurion-Gebirges;

von

Demselben.

Aus den Laurischen Bergwerken gewannen die alten Hellenen ihr Silber und Athen verdankte unter Perikles und Themistokles seine Pracht dem aus den Laurischen Bergwerken ausgebeuteten Silber. 40,000 Sclaven, ohne

die freien Bürger, arbeiteten in diesen grossartigen Minen, welche silberhaltige Bleisulfurete lieferten, aus denen man das Silber durch Abscheidung des Bleies gewann. Die Schlacken wurden bei Seite geschafft und noch heutzutage finden sich diese Schlackenhalden in einer Ausdehnung von mehreren Meilen. Sie blieben nun 2400 Jahre unberücksichtigt. Analysen dieser Schlacken ergaben, dass sie noch metallisches Blei und Silber enthalten, und nach in Frankreich vorgenommenen Analysen wurden gegen 8—12 Proc. Blei darin gefunden. Um nun dieses Blei auszuschmelzen, kamen zwei Gesellschaften nach Griechenland, kauften einen Theil dieser Schlacken für 75,000 Drachmen an und hat sich der Werth derselben seit einiger Zeit auf 1 Million Drachmen schon erhöht. Dieselben beabsichtigen zwei Schmelzöfen zu bauen, um die Ausschmelzung oder besser Aussaigerung des metallischen Bleies zu erzielen. Die angekauften Schlacken betragen gegen 4 Millionen Tonnen. Ob die Gesellschaften durch diese Unternehmungen in Griechenland, wo man von lauter Dieben und Spitzbuben umringt ist, gewinnen oder verlieren werden, wird die Erfahrung lehren. Nach dem Sprichworte des Bergmanns kann man hier nur sagen: „Glück auf!“

IV. Monatsbericht.

Ueber die Verwendung von Oel zu hydraulischen Cementen.

De Saint-Cricq-Casaux theilt darüber Folgendes mit. Das Verderben des Cements im Seewasser lässt sich vielleicht nach den Angaben von Kuhlmann und Robinet dadurch verhüten, dass man das Gemäuer mit Firniss bestreicht oder dass man dem Cement bei der Bereitung etwas Oel beimischt. Bei dem Ausbessern eines spanischen Schiffes in Charlestown fand sich der Cement so fest, dass man ihn mit der Axt zerschlagen musste und der Capitain des Schiffes gab zur Bereitung des neuen Cements an, man solle fein gesiebten Kalk mit so viel Oel anrühren, dass er die Consistenz von Glaserkitt erhielte; schon am nächsten Tage war der Cement im Wasser ziemlich fest geworden. Beim Bau des Leuchtthurmes von Holyhead waren, um das Gemäuer vor dem zerstörenden Einflusse des Seewassers zu schützen, alle Cemente, auch andere Mittel, angewandt worden, jedoch umsonst. Endlich, als man bemerkte, dass in die Erde eingesetztes Holzwerk nur da nicht gefault war, wo es mit einer Schicht Maleröl und feinem Sande und Bleiglätte überzogen war, versah man den Fuss des Thurmes mit zwei solchen Schichten und seitdem ist kein Tropfen Wasser in das Gemäuer gedrungen. (*Compt. rend. — Chem. Centralbl. 1864. 33.*) *B.*

Kitt, der in Wasser und Feuer aushält.

Nach E. Wagner bereitet man einen Kitt, der in Wasser und Feuer aushält und deshalb für Metall, Porcellan und irdenes Geschirr anwendbar ist, folgendermassen. Man lässt 2 Pfd. süsse Milch durch Weinessig gerinnen. Sobald die Milch abgekühlt ist, nimmt man die Molken davon und quirlt das Weisse von 4—5 Eiern hinein; hierauf mischt man feinpulverisirten ungelöschten Kalk hinzu und arbeitet die Mischung mit einem Spatel

recht innig durch. Statt des Eiweisses kann auch fr sches Ochsenblut benutzt werden. An der Luft un dann in starker Wärme getrocknet, hält der Kitt Feue und Wasser aus. (*Deutsche Industriezig.*) *B.*

Diamantkitt.

In neuerer Zeit bezeichnet man mit diesem Name einen Kitt von schwarzer Farbe und knetbarer Consi stenz, welcher zum Schliessen, Dichtmachen und Kitte von metallenen Dampfapparaten, Dampfkesseln als seh brauchbar angewendet wird. Man bereitet ihn dadurch dass man 50 Th. präparirten Graphit (Wasserblei) mi 15 Th. präparirter Bleiglätte und 15 Th. Schlemmkreid innig mischt, dann die Mischung mit so viel Leinölfirnis anstösst, dass daraus eine knetbare Masse entsteht. Auc bei hölzernen und steinernen Wasserreservoirs lässt sic dieser Kitt anwenden, nur muss die Kittstelle alsdan trocken sein. Vor der Anwendung macht man den Kit etwas warm. (*Industrieblätter.*) *B.*

Collodium als Firniss.

Einen recht praktischen Firniss giebt Collodium, wel ches mit dem 32sten Theile Ricinusöl versetzt ist. Vor Ter penthinöl- und Weingeist-Firnissen hat er wesentlich Vortheile. Er trocknet sehr schnell, schlägt nicht durch Papier, kann demnach sogleich angewendet werden, dan bleibt er von öligen und weingeistigen Flüssigkeiten un verändert. Landkarten, Kalender, Tabellen etc. dami überzogen, bleiben jahrelang unverändert glänzend un geschmeidig, mit Ausnahme eines schwach gelblichen St ches, den sie annehmen. Von Unreinigkeiten lassen sic letztere leicht mittelst Wasser reinigen. Sollten sich be Anwendung desselben nach mehrmaligem Auftragen, wa immer geschehen muss, weisse Stellen zeigen, so dürfe diese nur leicht mit Aether benetzt werden, um sogleic zu verschwinden. (*N. Repert. für Pharm. Bd. 12. 440.*) *B.*

Künstlicher Kautschuk.

E. Walton in London fabricirt aus Leinöl ein Pr duct, welches sich für viele Fälle als Ersatz des Kau schuks empfiehlt. Das Oel wird so lange gekocht, bi

es zu einer dicken, leimähnlichen Masse geworden ist. Dann wird es mit einem Theile Schellack vermischt und zwischen heissen eisernen Walzen zu Blättern ausgewalzt. Man hat wasserdichte Schuhe, Decken, Bilderrahmen u. a. m. daraus gemacht. Ebenso kann man dieses Product, wie den Kautschuk, mit Schwefel mischen und vulkanisiren. (*Steierm. Industr.- u. Gewbebl.*) *B.*

Siccatif für Oelfarben.

Ein reines Präparat kann man nach Scheibler durch Lösen von Braunstein in Salzsäure, Filtriren und Fällen mit heisser Boraxlösung, Absetzenlassen, Auswaschen und Trocknen des gelblichen Niederschlages darstellen. Ein sehr geringer Zusatz des erhaltenen feinen Pulvers genügt, um das rascheste Trocknen der Oelfarben sicher zu bewirken. (*Jahresber. für die Zuckerfabr. v. Scheibler u. Stamm. p. 431.*) *B.*

Ueber die Auflösung von Harzen, namentlich von Copal, in Aceton zur Herstellung geistiger Firnisse,

nebst einer Bemerkung zum sogen. Regenerationsverfahren alter Oelbilder.

Wasserfreier (über Chlorcalcium rectificirter) Essigäther löst nach Wiederhold schon in der Kälte Copal auf, wenn man denselben gepulvert damit schüttelt, und bedarf 1 Gewth. Copal etwa 2,8 Gewth. Aceton zur völligen Lösung. Der so erhaltene Firniss soll augenblicklich trocknen und das Harz in einer dauernden glasähnlichen Glanz besitzenden Form zurücklassen. Concentriren lässt sich diese Auflösung durch Destillation. Verdunstet man das Aceton vollständig, so löst sich der rückständige Copal viel leichter als im früheren Zustande. Die andern angegebenen Anwendungen zur Auflösung von Schellack, Mastix u. s. w. übergehend, muss noch bemerkt werden, dass der augenblickliche Preis des Acetons allerdings der Anwendung gedachter Art im Wege sein dürfte, dass aber vermehrter Gebrauch, gleich wie beim Phosphor, auch wohl billigere Fabrikationsmethoden herbeiführen dürfte.

Schliesslich macht Wiederhold noch darauf aufmerksam, dass wenn der sogen. Schimmel der Oelgemälde

in einer molecularen Veränderung der Firnissdecke b steht, sich zur Herstellung des früheren Zustandes d Anwendung des Acetons empfehlen dürfte. Versuche da über scheint Verf. noch nicht angestellt zu haben, do dürfte immerhin dieser Fingerzeig von Interesse sei (*Neue Gewbebl. für Kurhessen.*) *Bkb.*

Bereitung des sogenannten „Ostindischen Pflanze papiers", eines guten Klebmittels.

1 Pfd. feinstes arabisches Gummi wird nach C. Gummi in 2 Mass Wasser vollständig aufgelöst, eben 2 Loth ostindische Hausenblase in 1 Mass kochend Wassers und der Auflösung des arabischen Gumm warm beigemischt und gut durcheinander gerührt. D Auflösungen müssen vor der Erkaltung gut filtrirt we den. Nach der Erkaltung legt man einen Bogen Pfla zenpapier, auch Seidenpapier genannt, von feinster Qu lität auf eine weiche, glatte Unterlage, nimmt einen fe nen, breiten Haarpinsel und bestreicht mit der beschri benen Auflösung das Papier so, dass keine Stelle le bleibt. Darauf bringt man den bestrichenen Bogen b hutsam von der Unterlage weg und legt ihn flach a einen Bogen weissen Fliesspapiers und lässt ihn dara trocknen. Nach dem Trocknen dieses ersten Ueberzug macht man auf gleiche Weise, wie das erste Mal, m derselben Auflösung einen zweiten Ueberzug, den ma gut trocknen lässt, bevor man den Bogen in kleine Stück zerschneidet. Beim Ueberstreichen des Papiers mus man, um dasselbe ganz zu erhalten, sehr behutsam z Werke gehen. (*Bayer. Kunst- u. Gewbebl.*) *B.*

Tinte zum Zeichnen der Wäsche.

Nach Heeren löst man Höllenstein in Wasser au und sättigt die Lösung mit Salmiakgeist, worauf ma etwas gepulvertes arabisches Gummi zusetzt. Die Stell wo man zeichnen will, muss man zuvor mit Pyrogallus säure, die in einem Gemisch von Weingeist und Wasse gelöst ist, befeuchten und wieder trocknen lassen. Di Zeichnung muss aber mit einer Gänsekielfeder gemach werden, sie wird sofort tiefschwarz und ist in der Wäsch unauslöschlich. (*Verh. des Local-Gwbe.-Ver. zu Hannover.*

Ueber Bleichen der Leinwand mittelst Chlor.

C. W. Barnickel empfiehlt neuerdings nach angestellten Versuchen zum Bleichen der Leinwand sich anstatt des Chlorkalks der Javell'schen Natronlauge zu bedienen. Das Verfahren ist folgendes: Circa 36 bis 40 Ellen Leinwand, wie sie vom Weber kommt, wird durch Auswaschen und Kochen von der anhängenden Schlichte befreit, hierauf in einen geräumigen Zuber gebracht und mit 3 Mass Javell'scher Natronlauge übergossen, der noch so viel warmes Wasser zugeschüttet wird, bis dasselbe einen Finger breit über dem Tuche steht. Nachdem dasselbe tüchtig gemischt ist, wird es zugedeckt und eine Nacht hindurch stehen gelassen. Am andern Morgen wird die Leinwand herausgenommen, mittelst Wasser abgewaschen und den Tag über auf den Bleichplatz gebracht. Diese Manipulation wird noch 2 bis 3 Mal in derselben Lauge wiederholt und dann wieder zur Bleiche gebracht. Man wäscht darauf dasselbe noch einmal mit warmem Wasser und das letzte Mal mit Seifenwasser, worauf es völlig weiss und gebleicht ist. Die Faser leidet nicht im Geringsten. (*Würzb. gemeinn. Wochenschr.*) *B.*

Mittel gegen das Verfaulen des Holzes.

Nach in Paris gemachten fünfjährigen Erfahrungen ist folgender Anstrich, um Pfähle, Ständer etc. gegen das Verfaulen zu schützen und sie wasserdicht zu machen, zu empfehlen. Man nimmt 50 Th. Harz, 40 Th. feingestossene Kreide, 500 Th. feinen, weissen und scharfen Sand, 4 Th. Leinöl, 1 Th. natürliches rothes Kupferoxyd und 1 Th. Schwefelsäure. Zuerst erhitzt man das Harz, die Kreide, den Sand und das Leinöl in einem eisernen Kessel, dann setzt man das Oxyd und mit Vorsicht Schwefelsäure hinzu, mischt Alles sehr sorgfältig und streicht dann mit der noch heissen Masse das Holz mittelst eines starken Pinsels an. Wenn man findet, dass die Mischung nicht flüssig genug ist, so verdünnt man sie mit etwas Leinöl. Ist dieser Anstrich abgekühlt und getrocknet, so bildet er einen dem Steine gleich harten Firniss. (*Förster's allgem. Bauztg.*) *B.*

Reinigung dumpfer Keller, an deren Wänden und Fussböden sich Schimmel bildet.

Zur Reinigung solcher Keller bringt man in ein tie fes Steinzeuggefäss 2—4 Pfund Kochsalz und übergiess dasselbe, nachdem man es in die Mitte des Kellers ge stellt, alle Löcher und Thüren zugemacht und an alle im Keller etwa lagernden Fässern die Spunde fest ver schlossen hat, mit concentrirter Schwefelsäure (auf 2 Pfd Salz 1 Schoppen). Man entferne sich hierauf rasch, lass den Keller zwei Stunden lang ungeöffnet, ohne hineinzu gehen. Nach zwei Stunden öffnet man alle Kellerlöche so lange, bis das salzsaure Gas verschwunden ist, un kehre an den Wänden und auf dem Fussboden de Schimmel weg. Durch dieses Verfahren wird zugleic der Modergeruch entfernt, der namentlich im Frühjahr sehr störend auf die in Kellern zur Aufbewahrung kom menden Gegenstände wirkt und leicht zur Schimmelbi dung Veranlassung geben kann. (*Burger's kurze Berichte*

B.

Um Bierhefe Jahre lang aufzubewahren,

übergiesst man nach Artus eine beliebige Quantität davon mit Wasser, schüttelt, lässt absetzen, klärt, giess das überstehende Wasser ab und versetzt den Rückstan mit so viel Zucker, bis die Masse eine dicke Syrupc consistenz angenommen hat, worauf sie in einem ver schlossenen Glase an einem kühlen Orte aufbewahrt wir (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 172.*) *B.*

Das Kochen der Erbsen, Linsen und Bohnen.

Obgleich in einzelnen Fällen durch Kochen de Erbsen, Linsen und Bohnen mit Flusswasser die Weich heit derselben erreicht wird, so tritt jedoch in den me sten andern Fällen das Entgegengesetzte ein, sie bleibe hart. Um nun diesem Uebelstande abzuhelfen, hat Rung verschiedene Versuche angestellt und in dem 12—16stü digen Einquellen oben genannter Hülsenfrüchte in Flus wasser vor dem Kochen mit Zusatz einer geringen Meng doppelt-kohlensauren Natrons das Mittel gefunden, u jederzeit die Hülsenfrüchte weich und schmackhafter wi sonst zu erhalten.

Man thut in das Flusswasser das Natronsalz un zwar in dem Verhältniss von 1 Theil Natronsalz auf 20

Theile Wasser, also ½ Loth Natronsalz auf 3 Pfund Wasser (gleich dem Inhalt von 2 Weinflaschen), übergiesst damit z. B. 48 Loth Erbsen und lässt sie 12—16 Stunden darin liegen. Nach dieser Zeit sind sie nun vollständig gequollen, haben an das Flusswasser einen gelblich gefärbten, übel schmeckenden Stoff abgegeben, sich selbst aber so viel Natronsalz angeeignet, wie zum Garkochen nöthig ist. Das gelbe Wasser wird abgegossen und zum Kochen reines Flusswasser angewendet.

Es ist merkwürdig, wie schnell die so vorbereiteten Hülsenfrüchte gar werden und wie gut sie schmecken. Die Menge des Natronsalzes, d. h. 1 Th. Natronsalz auf 300 Th. Wasser, muss aber immer genau beachtet werden. Beim Kochen der Bohnen muss man die Vorsicht beobachten, nicht viel zu rühren, damit sie sich nicht in Brei auflösen, so bleiben sie ganz, aber in so dünnen Hülsen, dass man beim Essen glaubt, diese haben sich abgelöst. (*P. W. Würzb. gem. Wochenschr.*) *B.*

Die beim Einpökeln von Fleisch mit Salz gewonnene Flüssigkeit

enthält ausser dem letzteren wesentliche Bestandtheile des Fleisches, die für gewöhnlich unbenutzt bleiben. Unterwirft man dieselben auf passende Weise der Dialyse, so scheidet sich das Salz ab und die davon befreite Flüssigkeit giebt beim Abdampfen sehr brauchbare und schmackhafte Bouillonkuchen. (*Pharm. Journ. and Transact. Vol. V. No. X. p. 516 ff.*) *Wp.*

Die Reuleaux'sche Presse

hat eine sehr wesentliche Verbesserung erhalten. Bisher waren an derselben nur die äussersten Presskköpfe hohl und mit Wasser heizbar, die auszupressende Substanz kam somit zwischen eine warme und eine kalte Platte, was vielerlei Unannehmlichkeiten mit sich brachte. Dem hat der strebsame Fabrikant nun abgeholfen, indem er auch die beiden innern Presskköpfe hohl giessen lässt und dieselben zugleich der Art verstärkt, dass an einen Bruch derselben auch bei der heftigsten Pressung nicht zu denken ist. (*N. Jahrb. für Pharm.*) *B.*

Glasscheiben mit einem krystallinischen Ueberzuge zu versehen.

Das Verfahren rührt von Fr. Kuhlmann sen. in Lille her und besteht kurz in Folgendem. Man löse in möglichst concentrirten Salzsolutionen, z. B. schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurer Magnesia, salpetersaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd u. s. w. eine entsprechende Menge Dextrin auf, filtrire das Gemisch durch weisses Fliesspapier, bestreiche mit dem klaren Filtrate vermittelst eines feinen breiten Pinsels Glasscheiben gleichförmig dünn, und lasse dieselben dann bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur etwa 1/4 Stund lang ruhig in wagerechter Lage liegen. Bei der langsam erfolgenden Verdunstung des Wassers sieht man nun binnen dieser kurzen Zeit, nach gehöriger Ausführung allmälig auf den Glastafeln wundervoll schöne Krystallgruppen, den Eisblumen der gefrorenen Fensterscheibe sehr ähnlich, sich bilden, die dem Glase so fest anhalten, dass sie eine starke Reibung vertragen, auch durch nachträgliches Bestreichen mit einer alkoholischen Schellacklösung dauernd fixirt werden können. Einen besonders schönen Effect geben bei durchfallendem Lichte so behandelte farbige Glasscheiben, weshalb solche in vielen Fällen auch zur Ausschmückung von Vorplätzen u. dgl. verwendet werden dürften. Für wissenschaftliche Zwecke, z. B. um Krystalle auf ihr optisches Verhalten unter andern auf ihr Verhalten zu polarisirtem Licht zu prüfen, genügt es, die mit krystallinischen Gebilden versehenen Glasscheiben mit Collodium zu überschütten und das trockne Collodiumhäutchen dann vorsichtig davon abzuheben. Bei einem behutsamen Verfahren gelingt es leicht, die ganze Krystallgruppe von der Glastafel abzuziehen und sie dem glashellen dünnen Collodiumhäutchen einzuverleiben. (*Jahrsber. des phys. Ver. z Frankf. a. M.*)

B.

Die Rauch verzehrenden Feuerungsanlagen

hat R. Vogl, k. k. Hüttenmeister in Joachimsthal, in einer längern Abhandlung einer gründlichen Kritik unterworfen und ist dabei zu einer Reihe von Schlussfolgerungen gelangt, die nicht bloss für den Hüttenmann und Techniker sondern für einen Jeden, der in seinem Geschäftsbetrieb

vielfach auf die Benutzung von Oefen angewiesen ist, also auch für den Apotheker, von grossem praktischen Interesse sind; dieselben sind folgende:

1) Die Unvollkommenheit des Verbrennungsprocesses besteht im Nichtverbrennen und Entweichen brennbarer Stoffe in Folge der Verdünnung derselben durch die gebildete Kohlensäure, den freien Stickstoff und den Wasserdampf, nicht aber in der schweren Entzündlichkeit von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen. Die schädliche Verdünnung ist ein constantes, durch keine Feuerungsanlage dermalen zu bewältigendes Hinderniss.

2) Zur möglichst vollständigen Verbrennung genügt das theoretische chemisch nothwendige Quantum atmosphärischer Luft mit einem geringen Ueberschusse derselben. Es ist nicht richtig, dass *mindestens* das doppelte Quantum Luft nothwendig sei, wenn eine gute Verbrennung statt finden solle.

3) Jeder Rost, mit Ausnahme des Treppenrostes und vielleicht des Holz-Pultfeuers, benöthigt zur bessern Verbrennung die Zuleitung eines kleinen Luftüberschusses durch ein separates Ventil ausser der Luft, welche durch den Rost einströmt.

4) Es ist gleichgültig, ob dieser Ueberschuss warm in die Feuerstelle kommt oder kalt von Aussen; ausgenommen, die Erwärmung geschieht durch die sonst verlorene Ueberhitze.

5) Die Zuleitung dieses Ueberschusses erreicht den Zweck der besseren Verbrennung mehr, wenn sie vor dem Roste eingerichtet ist, als wie im Innern der Feuerstelle hinter dem Roste, indem dadurch der Weg durch die Flamme verlängert wird.

6) Ist die Lufteinströmung richtig gestellt und die Dicke der Kohlenschicht entsprechend inne gehalten, so brennt jeder Rost ausser der Rauchperiode gleich gut, alle Feuerungsanlagen leisten gleich viel und jeder Rost wird gleich viel und nur in Folge der Verdünnung einen und zwar gleichen Effectverlust erleiden. Denn es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass, sobald einmal der Rauch aufgehört hat und volles Feuer entsteht, eine mehr oder weniger vollständige Verbrennung statt finden soll, je nachdem die Luft vertical einströmt, wie beim horizontalen Rost, oder unter einem Winkel, wie bei einem Schüttel-Pultroste, oder horizontal, wie beim Treppenroste.

7) Die Rauchverzehrung wird weder durch blosse Luftzuleitung, noch indem man die Rauchgase durch das heisse Gemäuer der verlängerten Feuerstelle führt, erzielt, sondern lediglich nur durch solche Einrichtungen, welche den Rauch durch ein weiter innen liegendes Feuer leiten.

8) Bei Feuerungen mit Mineralkohlen oder Torf ist ein Durchleiten der Rauchgase durch das Brennmaterial selbst, wie bei der Holz-Pultfeuerung, zur vollständigen Rauchverzehrung und Verbrennung nicht nothwendig, ja schädlich, indem der bei Mineralkohlen entstehende viele Rauch die brennende Kohlenschicht nur stören würde.

9) Der durch die Einrichtung einer Feuerungsanlage erzielbare Nutzen besteht bloss in der Rauchverzehrung. Wird der Rauch vollkommen verzehrt und ist der Luftzufluss nach 3), 4) und 5) beschaffen, so ist mit einer Feuerung alles geleistet, was bisher möglich war, und die im Rauche enthalten gewesenen brennbaren nun verbrannten Stoffe repräsentiren den erzielten ökonomischen Vortheil; je nachdem das Brennmaterial mehr oder weniger Rauch entwickelt, ist der Gewinn grösser oder kleiner. Daher ist beim Holz durch die Pultfeuerung kein Vortheil nachweisbar, und im Allgemeinen ist der Nutzen der besten Kohlenfeuerungen im Vergleiche mit dem alten gewöhnlich rauchenden Planroste, wenn dieser auch zweckentsprechend behandelt ist, geringer als man erwartet hat.

Die Abschaffung des so sehr belästigenden Uebels des Rauches ist ein noch wichtigeres Moment, als die Vermeidung des Brennstoffverlustes.

Die Rauchverzehrung allein ist übrigens kein Beweis einer guten Feuerung, denn alle Anlagen werden den Rauch verzehren, wo dieser ein Feuer zu passiren hat; ob aber wegen Mangels an gehörigem Luftquantum mehr oder weniger Kohle bloss zu Kohlenoxyd verbrennt oder nicht, ist gleichgültig, es raucht dennoch nicht. (*Dingl. polyt. Journ.*) *B.*

Zündmasse für Zündnadelgewehre.

E. Reich laugte 10 Th. trockenes Scheibenpulver mit kochendem Wasser gut aus und vermengte den trockenen und alkoholisirten Rückstand unter Zusatz einiger Tropfen höchstrectificirten Weingeistes und reinen Steinöls mit folgenden staubfreien Körpern allmäli

und innig: mit 16 Th. chlorsauren Kali, 2 schwarzen Schwefelantimon, 3 Zucker, 2 gelben Blutlaugensalz und 4 Bleihyperoxyd. Die schwach feuchte Masse wird in Stückchen von der Grösse kleiner Erbsen in aus Pappe gefertigte Zündspiegel mit Hülfe eines aus Zwetschenbaumholz gedrehten Cylinderchens geschlagen. Nach völligem Trocknen in einem warmen Locale explodiren dieselben durch den Schlag einer Stahlnadel. (*N. Gewbl. für Kurhessen.*)

B.

Zündpillen für Zündnadelgewehre,

aus dem Laboratorium der höheren Bürgerschule zu Cassel, welche sich sehr lange halten, bestehen nach Wiederhold aus einer festen Zündmasse (0,075 Grm.), welche ein inniges Gemenge von 5 Th. chlorsauren Kali und 4 Th. Schwefelantimon ohne jedes Bindemittel ist. Directe Versuche zeigten, dass die Masse sich noch vollkommen wirksam erhalten hatte. (*N. Gewbl. für Kurhessen.*)

B.

Anwendung des Drummond'schen Kalklichtes.

Das sogenannte Kalklicht, welches im Jahre 1860 so viel von sich reden machte, um bald darauf wieder vergessen zu werden, scheint nunmehr wirklich auf einigen Leuchtthürmen Anwendung gefunden zu haben. Faraday spricht sich in seinem Berichte darüber folgendermaassen aus.

Die Lampe besteht aus einem mittleren achteckigen Kalkprisma von $3^5/_8$ Zoll Durchmesser und 16 Zoll Länge. Dasselbe wird von einem Uhrwerk getragen und regelmässig im Verhältniss von 1 Zoll per Stunde gehoben.

Acht Gasflammen, erzeugt aus einer Mischung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, sind in gleichen Abständen und in einer Horizontalebene symmetrisch vor dem Kalkprisma angebracht.

Sobald die brennenden Gase gegen das Prisma gerichtet werden, erzeugen sie acht Puncte, an denen eine immense Lichtentwickelung statt findet, und da das Kalkprisma 11,4 Zoll Umfang hat, so liegen die Puncte 1,4 Zoll von einander entfernt. Die Handhabung der Laterne ist sehr bequem, die Gasströme sind leicht und sicher zu entzünden und zu reguliren. Der Effect erleidet keine Schwankungen, die Uhr hebt den Kalk, Zugluft hat keine

Einwirkung, und man kann, vorausgesetzt, dass die Zuführung der Gase regelmässig geschieht, den Apparat bis zum Morgen unberührt lassen. Das Licht ist sehr weiss und steht zwischen dem elektrischen Licht und dem Oellicht. Es ist das Licht des Planeten, während das elektrische Licht dasjenige eines Fixsterns ist. Der Sauerstoff wird aus natürlichem Manganhyperoxyd in Eisenretorten dargestellt, welche in einem Ofen mittelst Cokes zum Rothglühen erhitzt werden. Nachdem der Sauerstoff durch einen Wascher geleitet worden, wird er in einem Glasbehälter von 600 Cubikfuss Inhalt gesammelt; der Druck, den man dem Gase giebt, beträgt 6 Zoll Wasserhöhe. Der Wasserstoff wird dargestellt, indem man Wasserdampf in Röhren über rothglühende Eisenspäne und Cokespulver leitet. Die 3 vorhandenen Röhren werden täglich einmal gewechselt; das Gas geht hinterher durch einen Wascher und dann in einen Gasbehälter von gleichem Inhalt wie beim Sauerstoff. Der Verbrauch einer Nacht wird in 3 Stunden erzeugt. Die ganze Gasquantität, welche in 12 Stunden von 8 Brennern verbraucht wird, beträgt 560 Cubikfuss, nämlich 248 Cubikfuss Sauerstoff und 312 Cubikfuss Wasserstoff. (*Journ. für Gasbeleuchtung.*) *B.*

Vorschriften der Ingredienzien zu schönen bengalischen Flammen.

Bei der Bereitung der Mischung derselben ist hauptsächlich nach G. Thenius Folgendes zu berücksichtigen: 1) Reinheit der Chemikalien; 2) Trockenheit derselben; 3) möglichst feines Pulvern derselben und 4) Durchschlagen der Pulver durch ein Haarsieb.

No. 1. Mischung zu weisser bengalischer Flamme.

Schwefelantimon	45	Grm.
Gewaschene Schwefelblumen	15	„
Kalisalpeter	90	„
Stearin	15	„

Das Stearin wird entweder auf einem Reibeisen gerieben oder mit dem Messer geschabt und alsdann mit etwas Salpeterpulver zu möglichst feinem Pulver gerieben; man mischt hierauf die übrigen Pulver zu und schlägt das Gemisch nochmals durch ein Sieb ab.

No. 2. Mischung zur rothen Flamme.

Salpetersaurer Strontian	195	Grm.
Chlorsaures Kali.....	45	„
Gewaschene Schwefelblumen	45	„
Holzkohlenpulver	7,5	„
Stearin	22,5	„

No. 3. Mischung zu grüner Flamme.

Salpetersaurer Baryt 150,0		Grm.
Chlorsaures Kali.....	75,0	„
Gewaschene Schwefelblumen	30,0	„
Holzkohlenpulver.....	3,75	„
Stearin..... 22,75		„

No. 4. Mischung zu gelber Flamme.

Salpetersaures Kali	120	Grm.
Gewaschene Schwefelblumen	30	„
Chlorsaures Kali.....	45	„
Wasserfreies kohlens. Natron	37,5	„
Kohlenpulver.....	2,0	„
Stearin	22,5	„

No. 5. Mischung zu blauer Flamme.

Chlorsaures Kali	67,5	Grm.
Salpetersaures Kali	22,5	„
Gewaschene Schwefelblumen	34,5	„
Kupferoxyd.....	22,5	„

Dieser Mischung darf kein Stearin zugesetzt werden. (*Würzb. gem. Wochenschrift.*) *B.*

Das Pyropapier (Düppelpapier)

ist im Aeussern dem Pergamentpapier sehr ähnlich, besitzt dieselbe Zähigkeit, verliert, in Wasser eingeweicht, nicht seinen Zusammenhang und schmiegt sich, über ein Gefäss gespannt und festgebunden, eben so jeder Form, auch nach dem Trocknen, dicht an wie jenes. Den Säuren widersteht es noch mehr als gewöhnliches Pergamentpapier, mit glühender Kohle oder einer Flamme in Berührung gebracht, verpufft es unter glänzender Feuererscheinung und löst sich in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer syrupdicken Flüssigkeit, die sich vom Collodium nicht unterscheiden lässt. Die Bereitung des Pyropapiers weicht von der der Schiess-

baumwolle insofern ab, als man nicht so ganz concen trirte Säuren anwenden darf, weil sonst das ungeleimt Papier zuerst von der Schwefelsäure pergamentisirt wir und dann die Nitrirung unvollständig ausfällt. Das Pa pier wird jetzt auch mit verschiedenen Salzlösungen ge tränkt, welche die Flamme beim Verpuffen roth, blau und grün färben. Um eine rothe Farbe zu erhalten wird das Pyropapier mit einer wässerigen Auflösung von salpetersaurem Strontian imprägnirt; für grün brauch man eine Lösung von chlorsaurem Baryt; für blau ein Lösung von Kupferchlorid und chlorsaurem Kali. (*Deutsche Ind. Ztg. 1865.*) *B.*

Ueber Erkennung einer Asche, als von Papiergeld herrührend.

Herrn C. Lesimple in Cöln wurde vor einiger Zei von einer dortigen Behörde eine Asche, anscheinend von verkohltem Papier herrührend, vorgezeigt und dabei an gefragt, ob es sich wohl entscheiden liesse, dass die ver kohlten Reste von Papiergeld, resp. von Banknoten, herrühr ten. Wollte man, wie es nahe lag, die Bestandtheile der Asche des fraglichen Papiers mit derjenigen von wirk lichen Banknoten einer Vergleichung unterziehen, so würde man bei einer Verschiedenheit damit mit einige Wahrscheinlichkeit auf ein negatives Resultat schliessen das heisst annehmen können, dass das verbrannte Papie kein Banknotenpapier gewesen sei, aber nicht bei über einstimmender Zusammensetzung das Gegentheil anneh men dürfen. Es gelingt indessen auch in einem positi ven Falle, auf eine sehr einfache und sichere Weis der gestellten Aufgabe Rechnung zu tragen, wenn näm lich, wie im vorliegenden Falle, die kohlige Asche noch einigermaassen zusammenhängend ist. Glüht man dann einige Stückchen in einem Platintiegel bis zum Weiss brennen, so wird man beim nachherigen Beobachten un ter einer Loupe oder schon mit unbewaffnetem Auge den Druck und Unterdruck deutlich auf dessen Herkunft entziffern können. Ein Porcellantiegel darf dazu aber nicht verwendet werden. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 175.*

B.

Harzleim für Papierfabrikation.

300 Pfd. Harz werden mit 440 Pfd. Wasser so lange in einem kupfernen Kessel im Kochen erhalten, bis das Harz geschmolzen ist, worauf eine Lösung von 45 Pfd. krystallisirter Soda hinzugesetzt wird. Dann setzt man noch so lange eine Lösung von Soda hinzu, bis das Harz vollständig mit dem Natron sich verbunden hat, was man an der Gleichartigkeit der Masse erkennt. Aus 300 Pfd. Harz und 65 bis 90 Pfd. Soda erhält man 550 bis 600 Pfund Harzleim.

Planche giebt folgende Vorschrift: 32 Pfd. calcinirte Soda von 80 Proc. oder 70 Pfd. krystallisirte Soda werden in 420 Pfd. Wasser gelöst, sodann die Lösung mittelst 16 Pfd. Kalk, welcher vor dem Zusatz gelöscht wird, ätzend gemacht. Nach Klärung der Lösung bringt man sie in einen kupfernen Kessel, und kocht darin so lange 300 Pfd. Harz, bis die Auflösung desselben vollendet ist. Nach dieser Methode besitzt die Harzseife die Consistenz einer etwas festen schwarzen Schmierseife und muss daher vor dem Gebrauche immer aufgelöst werden.

Eine Vorschrift zur Darstellung eines flüssigen Harzleims ist folgende: 10 Pfd. krystallisirte Soda in 100 Pfd. Wasser gelöst, wird so lange im Kochen erhalten, bis die hinzugesetzten 30 Pfd. feingestossenes Harz vollständig aufgelöst sind. In einer bedeutenden österreichischen Papierfabrik wird der Harzleim auf folgende Art dargestellt: Auf je 1 Pfd. weisses Pech nimmt man 1 Pfd. Natronlauge von 10° B. und giebt auf je 1 Pfd. des Gemenges 10 Pfd. Wasser. Das Kochen wird bis zur vollständigen Auflösung des Harzes fortgesetzt. Die Harzseife wird nie allein, immer nur in Verbindung mit Stärkemehl und Alaun angewendet. Auf eine holländer Leere nimmt man gewöhnlich eine Harzleimlösung, der 6 Pfd. Harz entsprechen; dazu kommen 4 Pfd. Stärke und 5 Pfd. Alaun in Lösung. (*Wiener Ind.- u. Gew.-Ztg.*)

B.

Borax, Glycerin und Quillayrinde zur Wäschereinigung.

In neuerer Zeit ist eine Substanz zum Waschen der Weisswäsche empfohlen worden, welche alle Beachtung verdient und der vielgebrauchten Soda vorzuziehen ist. Es ist dieselbe der Borax. Für grobe Weisswäsche angewendet, ist er jedoch nicht wirksam genug und auch

zu theuer, aber für feine Weisswäsche vorzüglich besonders weil er die Wäsche nicht gelb macht, wie die Soda. 1 Pfd. Borax wird in circa 150 Pfd. ($37\frac{1}{2}$ Maass heissem Regenwasser gelöst und in der warmen Lösung die Wäsche 5 bis 10 Stunden eingeweicht, dann Stück für Stück mit der Hand und Seifenwasser durchwaschen. Die Wirkung des Borax besteht darin, fettige und harzähnliche Substanzen, die von der Soda kaum angegriffen werden, zu lösen, im Uebrigen aber wie Soda zu wirken ohne dabei auf die Zeugfaser im Geringsten einen schädlichen Einfluss auszuüben. Die Wirkung des Borax ist überraschend und veranlasst eine bedeutende Ersparniss an Seife und Handarbeit. Für die Wäsche gefärbter baumwollener, wollener und seidener Stoffe hat die neuere Zeit auch zwei Reinigungssubstanzen aufgefunden, welche ein vorzügliches Resultat liefern und weder das Gewebe noch die Farbe alteriren. Die beiden Reinigungssubstanzen sind das Glycerin und die Quillayrinde. Das Glycerin eignet sich nur für staubschmutzige Gewebe, besonders solche mit sehr zarten und empfindlichen Farben, die Quillayrinde aber, wegen ihres Reichthums an Seifenstoff, für schweissige, fett- und harzschmutzige Gewebe, besonders aber auch für alle Seiden-, Wollen- und Perlenstickerei.

Bei Anwendung des Glycerins tränkt man das Gewebe unter Drücken mit demselben, lässt es mehrere Stunden stehen und wäscht es dann mit weichem Wasser aus.

Quillay- oder Quillayarinde oder südamerikanische Seifenrinde, die Rinde von *Quillaja saponaria Mol.*, enthält dreimal mehr Seifenstoff, als die bis jetzt angewendete Seifenwurzel. Sie ist deshalb auch dreimal kräftiger in ihrer reinigenden Wirkung als letztere, und bietet den Vortheil, dass die aus ihr durch Wasser ausgezogene Brühe wenig gefärbt ist. Diese Rinde wird zerstückelt mit kaltem oder lauwarmen Wasser, ungefähr der 20fachen Menge, übergossen und 12 bis 16 Stunden unter zeitweisem Umrühren stehen gelassen. Mit der dann abgeseihten Brühe geschieht nun die Reinigung des Gewebes jeder Art oder der Stickerei.

Je nach Beschaffenheit des zu reinigenden Stoffes weicht man entweder bloss ein und spült dann mit Wasser aus, oder man weicht ein und reinigt dann mit Hülfe einer Bürste oder durch Reiben zwischen den Händen

und spült zuletzt mit reinem Wasser aus. (*Industrieblätter.*) *B.*

Ueber die sicherste und wirksamste Methode, Rostflecke aus weissen leinenen und baumwollenen Geweben zu entfernen.

Rostflecke, selbst alte, jahrelang in solchen Zeugen befindlich gewesene Flecke, lassen sich vollkommen und in kürzester Zeit dadurch entfernen, dass man die betreffenden Gewebe in eine auf circa 60° R. erhitzte, völlig gesättigte Lösung von saurem oxalsauren Kali eintaucht und gleichzeitig die Flecke, innerhalb der Salzsolution, mit feinem Zinnstaub (pulversirtem metallischen Zinn) oder mit geraspelten Zinnspänen bestreut; wie durch einen Zauber sieht man durch dieses Verfahren die aus Eisenoxyd bestehenden Flecke von dem Zeuge verschwinden und hat durchaus nicht zu befürchten, dass die Gewebe dadurch Schaden erleiden. (*Jahres-Ber. des phys. Ver. zu Frankf. a. M.*) *B.*

Weissfärben der Wolle.

Um die intensiv weiss gefärbte Wolle zu erhalten, welche jetzt aus England in den Handel kommt, empfiehlt Dullo als das beste Verfahren folgendes. Ungebleichte und ungebläute, etwas gelbliche Naturwolle wird mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) getränkt, die zur Zersetzung nöthige Menge doppelt-kohlensauren Natrons zugesetzt und gelinde erwärmt. Es tritt sehr bald Entwickelung von Kohlensäure ein, die von der Wollfaser ausgeht; die dadurch gebildete basisch kohlensaure Magnesia bleibt auf der Wollfaser sitzen und färbt sie weiss, während das doppelte kohlensaure Natron die Wolle nicht gelb macht. Die Wolle verliert durch die kohlensaure Magnesia nichts von ihrer Weichheit. Auf 100 Pfund Wolle sind 5 Pfund schwefelsaure Magnesia, in der hinreichenden Menge Wassers gelöst, und $3\frac{1}{2}$ Pfd. doppelt-kohlensaures Natron anzuwenden; man erwärmt auf 50° C., worauf der Niederschlag erfolgt, und lässt dann erkalten, wonach der gröste Theil des Niederschlages auf der Wolle haftet. (*Illustr. deutsche Gewbeztg. 1865.*) *B.*

Untersuchung eines englischen Siegellacks.

Von Herrn Director Karmarsch wurde dem Refe renten kürzlich ein englisches Siegellack von ausgezeich net schöner, hellrother Farbe und nicht tröpfelnd zu Untersuchung übergeben, um eine versuchsweise Nach ahmung zu erstreben.

Ein Verhältniss von 5 Th. Schellack auf 1 Th. Ter penthin stellte sich als dasjenige heraus, welches den englischen, ebenfalls ohne zu tropfen, am nächsten kam der Procentgehalt von Zinnober = 25, wie im englische Siegellacke, wurde beibehalten. Eine so schöne roth Farbe wurde aber freilich nicht erhalten, da dem Refe renten kein so schöner Zinnober zu Gebote stand. Zu Darstellung eines guten Siegellacks empfiehlt Referen demnach zu nehmen: 20 Th. Zinnober, 10 Th. venet Terpenthin und 50 Th. Schellack in möglichst sorgfälti ger Auswahl der Bestandtheile. (*Monatsbl. des Gew.-Ver für das Königr. Hannover.*) *B.*

Tabakverbesserung nach Rabe.

Während die feinen Havannablätter nur 2 Proc. Nico tin enthalten, ist der deutsche Landtabak daran viel rei cher, da er 7 bis 9 Proc. desselben enthalten soll. Da sich nun das Nicotin durch längeres Lagern verringert und sich durch eine Fermentation in Nicotianin umsetzt, Rabe aber annimmt, dass dieses der eigentliche Träger des Tabakaromas sei, so schlägt derselbe vor, den deutschen Landtabak durch Auslaugen vom Nicotin bis auf 2 Proc zu befreien, die ausgelaugten, getrockneten Blätter aber mit einer alkoholischen Lösung von Nicotianin zu trän ken, indem man sie damit einige Tage in Berührung lässt. Das Nicotianin soll man sich bereiten durch Destillation frischer Tabaksblätter mit Wasser, und zwar scheidet das Destillat beim Stehen weisse blättrige Krystalle desselben ab. Diese müssen in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sich ähnlich den Campher verflüchtigen. Destillirt man Nicotianin mit Kalilauge, so erhält man Nicotin. Nach Rabe geben die dunkelsten Landtabakblätter und der sogenannte „Geiz des Tabaks die meiste Ausbeute an Nicotianin. (*Hamb. Gewerbeblatt.*) *Bkb.*

Ueber die Constitution der Materie.

Graham stellt eine Hypothese auf, nach welcher alle materiellen Atome identisch sind und sich nur von einander unterscheiden durch Einzelbewegungen, welche ihnen durch einen Urtrieb zugetheilt sind. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber den Einfluss von Ebbe und Fluth auf die Rotation der Erde und die mittlere Bewegung des Mondes.

Mayer bemerkt, dass die Reibung der Wellen der Gezeiten gegen die Oberfläche der Erde die tägliche Rotation verlangsame, indem Wärme entwickelt werde. James Croll studirte den Einfluss der Ebbe und Fluth, indem er sein Augenmerk auf die Bewegung der Erde und des Mondes um ihren Schwerpunct richtete, und kommt zu dem Schlusse, dass die Sonnengezeiten die mittlere Bewegung des Mondes um die Erde beschleunigen müssen. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber durch die Cohäsion hervorgebrachte Flüssigkeitsfiguren.

Tomlinson untersuchte die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man einen Tropfen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche einer weniger dichten Flüssigkeit bringt und eindringen lässt. Er hat so eine Reihe von Figuren erhalten, welche ihm charakteristisch erscheinen zur Erkennung von Flüssigkeiten. (*Ann. de Chim. et de Phys.* — *Vergl. Arch. der Pharm. Bd. 122. S. 160.*)

Dr. Reich.

Ueber die Bewegung der Eugensäure auf der Oberfläche des Wassers.

Die Ursache der Bewegung muss man nach Tomlinson in der Verflüchtigung der Substanz suchen, was auch bei dem Campher der Fall ist, der dieselbe Erscheinung darbietet *). (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

*) Man erklärt dieselbe auch aus der gleichzeitigen Anziehung der ebenen Fläche des Wassers zum Campher.

Ueber das Gewicht eines Flüssigkeitstropfens, der sich unter verschiedenen Umständen bildete; von Tate.

Die über diesen Gegenstand constatirten Thatsachen sind:

1) Das Gewicht eines Tropfens, der sich an dem Ende einer engen Röhre bildete, ist proportional dem Durchmesser der Röhre.

2) Das Gewicht eines Tropfens, der sich an dem Ende eines vollen Cylinders bildete, kann repräsentirt sein durch die Summe einer constanten Grösse und einer dem Durchmesser des Cylinders proportionalen.

3) Das Gewicht eines Tropfens einer bestimmten Flüssigkeit wird bei sonst gleichen Verhältnissen durch Temperaturerhöhung vermindert.

4) Es wird durch in Lösung befindliche Stoffe modificirt.

5) Es ist unabhängig von der Natur des festen Körpers, auf welchem die Tropfen sich bilden, vorausgesetzt dass derselbe durch die Flüssigkeit benetzt ist.

Diese verschiedenen Umstände können von Einfluss sein bei gewissen analytischen Methoden und auch bei wirksamen Medicamenten, die man gewöhnlich tropfenweise verordnet. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ein neues Quecksilber-Barometer, von John Hicks.

Eine Quecksilbersäule wird durch atmosphärischen Druck in einer Glasröhre festgehalten, die aus zwei Theilen mit verschiedenem Durchmesser besteht; mit der Aenderung des Druckes ändert sich ebenso die Höhe der Säule; wegen des constant bleibenden Volumens muss die Säule sich aber gänzlich verändern und schwache Variationen des atmosphärischen Druckes werden durch beträchtliche Deplacirungen angezeigt. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Untersuchungen über das Vacuum.

Der Apparat, dessen sich H. Sprengel zur Herstellung eines leeren Raumes bedient, besteht aus einer $2\frac{1}{2}-2\frac{3}{4}$ Millim. weiten Glasröhre, die länger als ein Barometer, oben einen Glastrichter trägt und unten durch einen durchbohrten Kork in ein Fläschchen mündet, welches ausserdem seitlich eine Abflussöffnung besitzt. Am

oberen Ende der Röhre, dicht unter dem Trichter, befindet sich ein Hahn und unter demselben zweigt sich von der Röhre ein zweites Rohr in horizontaler Richtung ab, mit welchem man das zu evacuirende Gefäss verbindet. Nachdem dies geschehen, wird der Glastrichter mit Quecksilber gefüllt und der Hahn in der verticalen Hauptröhre geöffnet. Hierdurch fängt das Quecksilber an zu sinken, passirt die seitwärts nach dem luftleer zu machenden Raume abgehende Röhre, und man beobachtet nun, wie die ganze Röhre von dem Einmündungspuncte der seitlichen Röhre abwärts sich mit herabsinkenden Cylindern von Quecksilber füllt, die zwischen sich kleine Luftcylinder eingeschlossen haben. In dem oben erwähnten Fläschchen, in das die Röhre einmündet, angelangt, treten Luft und Quecksilber zu der seitlichen Oeffnung aus, letzteres kann durch ein untergesetztes Gefäss aufgefangen und auf den Trichter zurückgebracht werden. Sobald die Evacuirung fortschreitet, bemerkt man, dass die zwischen den einzelnen Tropfen befindlichen Luftcylinder immer kleiner und kleiner werden, bis endlich die ganze Röhre den Anblick einer ununterbrochenen Quecksilbersäule zeigt, die bei geschlossenem Hahne genau die Höhe einer Quecksilbersäule in einem Barometer zeigt. Mit diesem Instrumente ist man im Stande, binnen $^1/_2$ Stunde einen Raum von $^1/_2$ Liter Capacität luftleer zu machen.

Die Wirksamkeit dieses Apparats ist eine vorzügliche, es ist nicht schwierig, die Verdünnung bis zu $^1/_{1000000}$ zu bringen, das Höchste, was erreicht werden konnte, war $^1/_{1300000}$. Die Methode, nach der diese Bestimmung erreicht wurde, war einfach die Dumas'sche Bestimmung der Dampfdichte. Ein an beiden Seiten zu einer Capillarröhre ausgezogenes Gefäss wurde mittelst der einen Capillarröhre mit dem Apparate verbunden, von der anderen wurde ein Stück abgebrochen und die Röhre dann zugeschmolzen. Das abgebrochene Stück wurde sorgfältig aufgehoben. Nach dem Evacuiren schmilzt man die mit dem Apparate in Verbindung stehende Capillarröhre zu und bricht sie unter Quecksilber ab. Wäre der Apparat ganz luftleer gewesen, so hätte er vollkommen mit Quecksilber sich füllen müssen, indess war dies nicht der Fall, und es blieb eine äusserst kleine Luftblase in der zugeschmolzenen Capillarröhre wahrnehmbar. Man saugt nun in das zuerst abgebrochene Röhrchen einen Tropfen Quecksilber ein, der genau dieselbe Länge

wie die zurückgeblasene Luftblase besitzt, und bestimm dann sowohl das Gewicht dieses Tröpfchens, als auc das Gewicht des in den Recipienten eingedrungenen Quecksilbers. Beide Gewichte müssen natürlich in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie das Gewicht der zurückgebliebenen Luft zu dem der Luft vor der Evacuirung und auf diese Weise gelangte Sprengel zu den obe erwähnten Resultaten.

Die feinste Reaction für die Gegenwart von Gase ist die Abwesenheit einer elektrischen Entladung i einem unvollkommenen Vacuum. Sprengel konnte stet eine schwache Entladung beobachten, die er jedoch Quecksilberdämpfen zuschreibt, letztere durch Abkühlung ode fein zertheiltes Gold oder Holzkohle zu entfernen, gelan jedoch nicht. Sprengel wird seine Versuche mit ver bessertem Material fortsetzen und hofft namentlich durc Verbesserung der luftdichten Verbände zu einem i unserem Sinne vollkommen luftleeren Raume gelange zu können. (*Chem. Soc. Journ. 1865. — Chem. Centrb 1865. 24.*) *B.*

Neue Methode, um das specifische Gewicht der feste Körper zu bestimmen.

J. Persoz sichert sich in Voraus das Prioritätsrecht se ner Methode, die derselbe als bisher nicht angewand erklärt. Derselbe will nämlich zur Bestimmung des spe cifischen Gewichts fester Körper sich der Luft in de Art bedienen, dass er in einer gemessenen Menge Lu den Körper wägt und die zurückbleibende Luft eine Messung in einem graduirten Gefässe unterwirft, inde man dieselbe durch Wasser verdrängt. Nehmen wi demnach mit demselben P als den zu wägenden Körpe V als die bekannte Menge der Luft und das gefunden Volumen v, so giebt dies, abgezogen von der ganze Menge der angewandten Luft, das Volumen des Körpe

und $$D = \frac{P}{V - v}.$$

(*Compt. rend. Fevr. 1865. T. 70. p. 405. — Dingl. Jour 1865. Heft 6. S. 446.*) *Bkb.*

Neue Methode, die specifische Wärme der Gase unte constantem Volumen zu bestimmen; von Akin.

Man bringt das Gas in ein festes, wenig leitend

Gefäss, welches eine Platinspirale enthält, und leitet einen elektrischen Strom hindurch, der das Gas bis zu dem Grade erhitzt, dass seine elastische Kraft genügt, das Gefäss zu zersprengen. Akin glaubt, dass diese Methode, exacter als die alten, dazu dienen könnte, die specifische Wärme der Gase unter constantem Volumen zu bestimmen. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die Natur der wärmeerzeugenden Schwingungen.

James Croll nimmt an, dass die wärmeerzeugenden Schwingungen nicht darin bestehen, dass die Atome ihre Gleichgewichtsstellungen nach allen Seiten hin verlassen, sondern abwechselnd in einer Reihe von Contractionen und Dilatationen derselben Atome. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die Ursache der durch Tension fester Körper hervorgebrachten Abkühlung.

James Croll erklärt dieses Phänomen dadurch, dass die Tension einem Theile der Cohäsionskraft das Gleichgewicht halte, dass in Folge davon die Eigenwärme des festen Körpers fähig wird, ihn auszudehnen und sich selbst theilweise dabei verbraucht. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die strahlende Wärme.

Tyndall untersuchte die Wärme-Absorption, welche glühendes Platin bei 12 verschiedenen Flüssigkeiten und deren Dämpfen hervorbrachte. In beiden Fällen war die Absorption der Wärme eine gleiche, es scheint diese also mehr von der Natur der Moleküle als von deren Aggregatzustande bedingt zu sein. — Die Wärmestrahlung einer Wasserstoffflamme wird durch eine Wasserschicht von einigen Millimetern durchaus festgehalten; die Wärmestrahlung einer Kohlenoxydgasflamme wird von Kohlensäure in grosser Menge absorbirt. — Diese beiden Versuche führen zu einem allgemeinen Schlusse. Die Absorption wird zu einer Uebertragung der Vibration, die Uebertragung steht in einem engen Zusammenhange mit der Gleichzeitigkeit der Vibrationen; man sieht, dass

die Atome des Wassers und die der glühenden Wasse dämpfe gleichzeitige Vibrationen haben, und dass es da selbe ist bei den Atomen der Kohlensäure in gewöhn licher Temperatur und in der Weissgluth. (*Ann. de Chi et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber das Klima der Erde zur paläozoen Zeit.

Sterry Hunt erkennt Tyndall die Priorität d Hypothese zu, nach welcher die hohe Temperatur d paläozoen Periode aus der grossen Absorptionskraft ein an Kohlensäure reichen Atmosphäre erklärt wird. (*An de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die physikalische Ursache der Eiszeit.

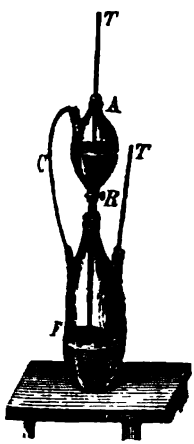
Frankland sucht darzuthun, dass eine höhere Ter peratur des Oceans genügt, um die ungeheure Ausde nung zu erklären, welche bisweilen die Gletscher zeigte Diese höhere Temperatur leitet er aus der Eigenwärm der Erde ab. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Untersuchungen über Temperaturänderungen, welch durch Mischen verschiedenartiger Flüssigkeit entstehen; von Bussy und Buignet.

Die Versuche wurden mit einfachen, homogenen, v fremden beigemischten oder gelösten Substanzen frei Flüssigkeiten angestellt. Man weiss, dass eine Ter peraturänderung eintritt, wenn man z. B. eine Lösun besonders von Salzen, in Wasser mit andern Flüssigkeite selbst mit reinem Wasser mischt; die Untersuchung von Persoz haben gezeigt, dass gewisse Salzlösunge z. B. Kalisalpeter und Kochsalz, in verhältnissmässiger Co centration beim Verdünnen mit Wasser eine Temperatu erniedrigung zeigen, während bei Chlorcalcium unt denselben Bedingungen das Gegentheil statt findet. Buss und Buignet wählten zu ihren Versuchen Wasser, Alk hol, Aether, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Chlorofor und Terpenthinöl, Flüssigkeiten, die alle leicht in reine Zustande erhalten und mit einander in allen Verhältni sen gemischt werden können, ohne dass eine energisch Reaction eintritt.

Da die genannten Flüssigkeiten zum Theil sehr flüchtig sind, so wurde, um Fehlerquellen durch Verflüchtigung beim Mischen zu verhüten, mit dem nachstehenden Apparate experimentirt.



Auf der Flasche *F* von dünnem Glase ist eine Allonge *A* befestigt, letztere mit langer Spitze, die durch einen sehr gut gearbeiteten Hahn *R* geschlossen ist, beide Gefässe sind durch den Kautschukschlauch *C* verbunden. Die eine der beiden Flüssigkeiten bringt man nach *A*, die andere nach *F*; die Temperaturen beider Gefässe werden durch zwei sehr empfindliche und gleich gearbeitete Thermometer *T* angezeigt. Sind die Temperaturen gleich, so öffnet man *R* und befördert die Mischung durch leichtes Schütteln des Apparates; die Beobachtung des Thermometers in *F* ergiebt die Temperaturänderung.

Von Bedeutung ist die Anfangstemperatur beider Flüssigkeiten im Augenblicke der Mischung. Mischt man bei + 14° C. gleiche Gewichtstheile Blausäure mit Wasser, so tritt eine Temperaturerniedrigung von 9,75° C. ein, sie ist jedoch nur 6,40° C., wenn die Flüssigkeiten von 0° C. gemischt werden; — gleiche Volumina Schwefelkohlenstoff und Alkohol bei 21,90° C. gemischt, geben 1,60° C. Temperaturerniedrigung, bei 0° C. gemischt nur 3,0° C.; — bei dem Vermischen von 1 Aeq. Essigsäure mit 2 Aeq. Wasser trat eine Temperaturerniedrigung von 2,50° C. ein, weiteres Fallen der Quecksilbersäule konnte durch diese beiden Flüssigkeiten nicht erhalten werden.

In Bezug auf die Volumveränderungen hat sich herausgestellt, dass bei dem Mischen von Alkohol und Aether immer eine Verminderung des Volumens statt findet, und zwar erhält man das Maximum der Contraction wie auch das Maximum der Kälte durch $1\frac{1}{2}$ Aeq. Aether auf 1 Aeq. Alkohol. Erstere beträgt nicht ganz $\frac{1}{100}$ des theoretisch anzunehmenden Gesammtvolums.

Durch Mischen von Chloroform und Alkohol kann bald Wärme, bald Kälte erzeugt werden, wie folgende Tabelle ergiebt:

Relative Verhältnisse		Grm.	Temperatur beim Beginn des Versuches °C.	Temperatur der Mischung °C.	Temperaturänderung. °C.
6 Aeq.	Chloroform...	94,01	20,01	17,50	— 2,51
1 „	Alkohol.....	5,99			
5 „	Chloroform...	92,84	20,00	17,40	— 2,60
1 „	Alkohol.....	7,16			
4 „	Chloroform...	91,20	20,00	17,60	— 2,40
1 „	Alkohol.....	8,80			
3 „	Chloroform...	88,61	20,00	17,80	— 2,20
1 „	Alkohol.....	11,39			
2 „	Chloroform...	83,84	19,60	18,70	— 0,90
1 „	Alkohol.....	16,16			
1 1/3 „	Chloroform...	77,56	19,80	19,80	0,00
1 „	Alkohol.....	22,44			
1 „	Chloroform...	72,17	20,10	21,80	+ 1,70
1 „	Alkohol.....	27,83			
1 „	Chloroform...	56,46	19,40	23,50	+ 4,10
2 „	Alkohol.....	43,54			
1 „	Chloroform...	46,36	18,45	23,00	+ 4,55
3 „	Alkohol.....	53,64			
1 „	Chloroform...	39,33	18,85	23,50	+ 4,65
4 „	Alkohol.....	60,67			
1 „	Chloroform...	34,15	18,50	23,00	+ 4,50
5 „	Alkohol.....	65,85			
1 „	Chloroform...	30,18	20,40	24,60	+ 4,20.
6 „	Alkohol.....	69,82			

Die Lücken der Arbeit über die Diffusion der Flüssigkeiten und der daraus folgenden thermometrische Effecte auszufüllen behalten die Verfasser sich vor; die Schlussfolgerungen der vorliegenden Arbeit sind:

1) Wenn man zwei Flüssigkeiten, die sich in jeden Verhältnisse mischen lassen, zusammenbringt, so beobachtet man im Augenblicke des Vermischens bald ein Steigen, bald ein Fallen der Temperatur.

2) Diese Wirkung ist stets das Resultat zweier gleichzeitig wirkenden Ursachen: der Affinität, die unter den heterogenen Molecülen statt findet und Wärme hervorbringt; der Diffusion, welche in der Bewegung besteht, zu welcher die homogenen Molecüle gezwungen sind, um sich in der ganzen Masse zu vertheilen, wodurch Kälte entsteht.

3) Beim Vermischen zweier Flüssigkeiten von schwacher Affinität prädominiren die Effecte der Diffusion: die Temperatur wird niedriger.

4) Die Temperaturänderungen variiren nicht allein nach der Natur der Flüssigkeiten, sondern auch bei derselben Mischung nach den relativen Verhältnissen

5) Der Effect der relativen Verhältnisse kann so weit gehen, dass bei dem Vermischen derselben Flüssigkeiten bald Kälte, bald Wärme entsteht, wie die oben stehende Tabelle zeigt.

6) Die Anfangstemperatur beider Flüssigkeiten übt einen sehr merklichen Einfluss auf die thermometrischen Erscheinungen aus: bei je höherer Temperatur experimentirt wird, um so merklicher ist die Abnahme der Wärme.

7) Zugleich mit der Aenderung der Temperatur erfahren die Flüssigkeiten auch eine Volumveränderung, bald ist es Dilatation, wie bei dem Mischen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, bald Contraction, wie bei Alkohol und Aether.

8) Zwischen Volum- und Temperaturänderung besteht kein deutlicher Zusammenhang, indem Contraction sowohl bei Flüssigkeiten statt findet, die Wärme erzeugen, als auch bei solchen, welche Kälte hervorbringen. (*Ann. de Chim. et de Phys. Janv. 1865.*) *Dr. Reich.*

Ueber die elektrischen Eigenschaften des Pyroxylins; von Silliman jun.

Pyroxylin in seinen verschiedenen Gestalten scheint unter allen bekannten Stoffen derjenige zu sein, welcher am meisten zur negativen Elektricität disponirt ist. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber das elektrische Tourniquet.

Tomlinson adoptirt die heute allgemein angenommene Theorie, nach welcher die Bewegung des Tourniquets aus der Repulsion resultirt, welche zwischen der elektrisirten Luft und dem beweglichen Apparate statt findet. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die elektrischen Verhältnisse der in geschmolzene Substanzen getauchten Metalle.

Gore beobachtete die elektrischen Ströme, welche entstehen, wenn man zwei differente Metalle in verschiedene, durch Schmelzen leitend gemachte Substanzen taucht. Er giebt zu, dass diese Versuche durch manche nicht erklärte Einflüsse beeinträchtigt werden; er findet, dass in einer geschmolzenen Mischung von Kalk, Soda und

Kiesel die Kohle im Verhältnisse zum Nickel positiv wird und hofft, dass durch Erweiterung dieser Versuche eine Combination gefunden werden kann, in welcher die Kohle positiv ist, und welche als elektrische Kette angewendet werden könnte. (*Ann. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber die Reduction der Metalloxyde durch den elektrischen Strom.

Wenn man die zwischen zwei Körpern bestehende elektrische Spannung künstlich vermehrt, so erhält man Resultate, die durch chemische Verwandtschaft allein nicht erzielt werden. Eine Batterie zur Erregung des Stromes ist dabei nicht immer nöthig. Dullo hat diesen Weg eingeschlagen, um schöne grüne Farben aus Chromoxydverbindungen zum Ersatz für die Arsenikfarben darzustellen, ferner um die Thonerde im feinzertheilten, nicht gelatinösen Zustande auszuscheiden, wobei dieselbe zum Theil zu Aluminium reducirt wurde. Wie diese soll man beinahe alle übrigen Metalloxyde reduciren können. Als Beispiel bezeichnet derselbe, dass man reines Molybdänoxydul resp. metallisches Molybdän erhält, wenn man Molybdänsäure in Salzsäure löst, Stücke Zink, um welche man Platin- oder Kupferblech wickelt, hineinthut und in völliger Ruhe mässig erwärmt. Die Einwirkung geht von selbst ununterbrochen weiter. Dullo glaubt, dass dieser Weg zur Reduction von Metalloxyden in der Farbenfabrikation Bedeutung erlangen könne, ebenso um lichtempfindliche Präparate für die Photographie zu erzeugen, weil viele Metalloxyde, durch den elektrischen Strom reducirt, nur des Lichtes bedürfen, um Sauerstoff aufzunehmen und so Farben zu geben.

Die praktische Ausführung im Grossen geschieht am besten, indem man die zu reducirenden Metalloxyde in einen blanken kupfernen Kessel thut, Zinkstangen hinein einstellt und erwärmt. Auch in alkalischen Flüssigkeiten kann man auf diese Weise Reductionen bewirken, doch wendet man dabei besser einen Zinkkessel an und stellt Kupferstangen hinein, denn in diesem Falle ist das Kupfer elektropositiv und das gelöste Zink schlägt sich metallisch auf dem Kupfer nieder, wogegen bei Anwendung eines kupfernen Kessels derselbe sich bald mit Zink überziehen und der Strom aufgehoben werden würde. Die Kupferstangen kann man aber jederzeit wieder her-

ausnehmen und mit Salzsäure reinigen. (*Deutsche illustr. Gewbeztg. — Polyt. Journ. Dec. 1864. S. 1655.*) *Bkb.*

Constante galvanische Batterie.

Arthur Reynolds beschreibt in den *Chem. News* zur Darstellung von Magnesium und auch für andere Zwecke eine sehr billig arbeitende constante Batterie folgendermaassen: Man lässt sich aus der sogen. Gaskohle Gefässe von beliebiger Grösse fertigen, giesst in dieselben eine Auflösung von Eisenchlorid und stellt statt Zink Eisenstäbe hinein. Da das als Eisenchlorür gelöste Eisen sich an der Luft in Eisenoxychlorid verwandelt, welches zu Boden fällt, wenn es sehr basisch geworden ist, so bleibt die ergänzende Flüssigkeit immer dieselbe und man hat nur nöthig, ab und zu etwas Salzsäure hinzuzufügen. Um Magnesium aus Seewasser darzustellen, wird dasselbe abgedampft, das Chlornatrium und der schwefelsaure Kalk durch Krystallisation entfernt, die Mutterlauge zur Trockne gebracht, geschmolzen und die schmelzende Masse durch die oben beschriebene Batterie zersetzt, wobei sich metallisches Magnesium ausscheidet. (*Illustr. Gewbeztg. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 5. S. 618.*) *Bkb.*

Die Telegraphendrähte als Wetteranzeiger.

Jedem Telegraphisten ist es wohl bekannt, dass in den Leitungsdrähten häufig ohne Einwirkung der Batterie unregelmässige Ströme vorkommen. Der italienische Physiker und Astronom P. Sechi will nun durch langdauernde Untersuchungen gefunden haben, dass, sobald diese sogenannten Erdströme besonders stark und unregelmässig eintreten, schlechtes stürmisches Wetter zu erwarten sei. Es wäre dies für die Meteorologie eine sehr wichtige Entdeckung. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 176.*) *B.*

Elektrisirmaschine mit Schwefelscheiben; von Richter.

Ch. St. Claire-Deville hat gefunden, dass der Schwefel durch öfteres Schmelzen und plötzliches Erkalten sich in rothen Schwefel verwandelt. Der Verfasser hat nun bemerkt, dass solchergestalt behandelter krystallisirter Schwefel ausgegossen eine Art Härtung annimmt und zu behalten scheint und konnte derselbe

davon Platten oder Scheiben von 2 bis 3 Centim. Dick und mehr als 1 Meter Durchmesser herstellen. Diese besitzen eine gewisse Zähigkeit und sind zerbrechlicher als Glas. Da dieselben weder kostspielig noch hygroskopisch sind, so könnten sie mit Vortheil zur Construction von Elektrisirmaschinen angewendet werden. E sind derartig construirte Maschinen seit länger als einer Jahre in regelmässiger Thätigkeit. (*Compt. rend. Tom. 5(p. 240. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 3. S. 241.*) *Bkb.*

Elektromagnete mit nicht isolirten Drahtwindungen.

Man glaubte bisher, dass die durch den Draht g bildeten Spiralen nothwendig von einander isolirt we den müssten und überspann dieselben deshalb mit Seid oder Baumwolle oder umgab sie mit einem isolirenden Fi niss. Nun hat Carlier Elektromagnete mit Spiralen welche aus ganz nacktem Kupferdraht, ohne irgend ein isolirende Substanz, gebildet waren, construirt und g fanden, dass der Strom nicht nur vollkommen durch di ganze Länge des Drahtes ging, sondern dass auch di Wirkung des Stromes um so besser benutzt wird, j besser der Draht abgebeizt ist. Das wichtigste Result ist, dass die mit entblössten Drähten construirten Elek tromagnete viel kräftiger sind, als die mit isolirten Drä ten hergestellten.

Du Maurel hat sich nun durch wiederholte Ve suche überzeugt, dass die Elektromagnete mit entblös ten Drähten bei gleicher Drahtstärke und gleicher An zahl der Windungen zwei- bis dreimal kräftiger sind a die andern, und durch diese Entdeckung wird die Da stellung kräftiger Elektromagnete wesentlich erleichte und billiger gemacht. (*Armengaud's Genie industr. Ma 1865. p. 163. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 2. S. 164.*) *Bkl*

Ueber das elektrochemische Zuspitzen von Metalldrähten; von H. Canderay.

Lässt man einen mit dem negativen Pol eines Bu sen'schen Elementes verbundenen Leitungsdraht durc den Boden einer Glasröhre oder eines Glasgefässes gehe worin eine angesäuerte Flüssigkeit enthalten ist, währen ein anderer mit dem positiven Pole verbundener Dra in die obere Oeffnung der Röhre eintritt und so in di

Flüssigkeit eintaucht, dass er mit seinem freien Ende der negativen Elektrode möglichst genähert wird, ohne dieselbe zu berühren, so wird die Kette durch die Flüssigkeit geschlossen und am Boden des Gefässes beginnt sich um die negative Elektrode herum ein Absatz zu bilden, während dagegen das Volumen der positiven Elektrode sich vermindert, und zwar sofern der Strom einigermaassen stark ist, in solchem Grade, dass nach einiger Zeit das Ende dieses (oberen) Drahtes eine mehr oder minder spitze kegelförmige Gestalt annimmt, welche den vermittelst der Schleifsteine erhaltenen Spitzen vollkommen gleicht. Demnach besteht der zum elektrochemischen Zuspitzen von Metalldrähten (d. h. zur Anfertigung von Nadeln) dienende Apparat aus einem Bunsenschen Elemente mit poröser Scheidewand und aus einem am unteren Ende so geschlossenen Glasrohre oder sonstigen Glasgefässe, dass nur der den Strom leitende Draht in dasselbe eintreten kann. Das Rohr oder Gefäss muss eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol in Wasser oder mit Wasser verdünnter Salpetersäure enthalten. Die negative Elektrode taucht am unteren, die positive am oberen Theile in das Bad und die der Operation zu unterwerfenden Gegenstände müssen mit der letztern Elektrode verbunden werden. Das elektrochemische Zuspitzen lässt sich im Allgemeinen bei allen Metallen ausführen, jedoch gelingt es leichter mit Zink-, Kupfer- und Messingdraht, als mit Eisen und Stahl, welche letztere in Folge der Wirkung des Stromes die als „Passivität" bekannte Eigenschaft annehmen. Die Spitzen, welche man nach Belieben schlanker oder kürzer darstellen kann, sind meistens gut geformt und fallen um so regelmässiger aus, je vollkommener gerade der Draht war, und ihr Ende ist zuweilen so fein und spitz, dass es sich kaum ohne Loupe wahrnehmen lässt.

Dies ist das wesentlich Interessante des Aufsatzes. Der Verf. verheisst der Methode eine grosse Zukunft, indem er nach derselben im Stande zu sein glaubt, 5- bis 600,000 Stecknadeln in einer Stunde zuzuspitzen. (*Bullet. de la Soc. vaudaise des sciences natur. No. 52. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 11. S. 726.*) *Bkb.*

Elektrische Fische.

Bis jetzt kennt man folgende elektrische Fische:

1) Aus der 7. Familie der Stachelflosser, der makrelenartigen Fische (*Scomberoides*), den Degenfisch (*Trichiurus*) im atlantischen Ocean;

2) aus der 2. Familie der Bauchflosser, der Hechte, den Murmelfisch (*Mormyrus*) im Nil;

3) aus der 3. Familie der Bauchflosser, der Welse, den Zitterwels (*Malapterurus*) im Nil;

4) aus der Abtheilung der Fusslosen oder Aalartigen den Zitteraal (*Gymnotus*) in Flüssen und Seen Südamerikas;

5) aus der Familie der Buschkiemer (*Lophobranchii*) den Stachelbauch (*Tetraodon*) in Ostindien;

6) aus der Familie der Rochen (zu den Knorpelfischen gehörig) den schon vor Aristoteles bekannten Zitterrochen (*Torpedo Narce*) nebst einigen andern Arten, welche die Genera *Torpedo* und *Narcine* bilden.

Die Zitterrochen finden sich in fast allen Meeren.

Dr. Reich.

Ueber die Verbrennung durch unsichtbare Strahlen.

Bekanntlich ist die Wärme in dem Sonnenspectrum ungleich vertheilt, indem sie vom violetten Ende bis zum rothen stetig zunimmt. Die höchste Wärme wird aber erreicht in dem dunkeln Raume, der jenseits des Roths liegt und nicht leuchtet. Tyndall hat nun die Beobachtung gemacht, dass es sich mit dem Spectrum des elektrischen Lichtes ebenso verhalte, nur mit dem Unterschiede, dass die Wärme in dem dunkeln Raume jenseits des Roths noch grösser als beim Sonnenlichte ist. Er hat sich bemüht, die leuchtenden Strahlen des elektrischen Spectrums von den nicht leuchtenden vollständig zu trennen, und es ist ihm dies in folgender Weise gelungen. Das elektrische Licht wird auf einen kleinen versilberten Hohlspiegel geleitet, von welchem es in Form eines Kegels reflectirt wird. Schaltet man nun in diesen Kegel eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff ein, so werden sämmtliche leuchtende Strahlen absorbirt und die nicht leuchtenden Strahlen gehen allein durch und concentriren sich zu einem Focus. Bringt man in diesen Focus Papier, Holz, Zinkplättchen etc., so fangen sie sofort Feuer und verbrennen. Schliesst man aber bei diesem Versuche die atmosphärische Luft aus, indem man z. B. ein Stückchen Holzkohle oder Platinblech im luftleeren Raume den dunkeln Strahlen aussetzt, so wer-

den diese Substanzen sofort vollständig leuchtend. Es ist hiermit der augenscheinliche Beweis geliefert, dass Licht und Wärme identisch sind. (*Pharm. Journ. and Transact. II. Ser. July 1865.*) *Wp.*

Ueber die Spectren der Gase und der weissglühenden Dämpfe; von Plücker und Hitterff.

Lässt man durch eine Stickstoff enthaltende Capillarröhre unter einem Drucke von 40 bis 80 Millimeter die Entladung eines Ruhmkorff'schen Apparates gehen, so erhält man ein Spectrum von einer Reihe dunkler Streifen, welche die Entdecker das Spectrum erster Ordnung nennen. Schaltet man eine Leidner Flasche ein, so erhält man ein von dem vorigen durchaus verschiedenes Spectrum, glänzende schmale Streifen, welche das Spectrum zweiter Ordnung genannt werden. Das durch directe Entladung erhaltene Spectrum ist in Wirklichkeit die Aufeinanderlagerung der zwei Spectren, die von einander getrennt werden können, wenn man eine weitere Röhre anwendet. Die directe Entladung des Inductionsapparates giebt ein Spectrum, welches auf den weniger brechbaren Theil des Spectrums erster Ordnung beschränkt ist, den mehr brechbaren erhält man durch eine weite Röhre, indem man eine kleine Leidner Flasche in die Leitung einschaltet.

So kann der weissglühende Stickstoff drei durchaus verschiedene Spectren geben, die Dämpfe des Schwefels und Selens geben zwei, Wasserstoff drei unter den ähnlichen Umständen wie der Stickstoff. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber spectralanalytische Beobachtungen an Lösungen von Substanzen.

Die Spectralanalyse hat durch Stokes eine wesentliche Ausdehnung erfahren, indem derselbe durch Versuche dargethan hat, dass auch Substanzen, welche nicht flüchtig sind, die also bisher durch die Spectralanalyse nicht nachgewiesen werden konnten, auch in Auflösungen angewandt werden können. Stokes wendet dazu ein mit einem engen, am besten verstellbaren Spalte versehenes Blech an, welches an der einen Seite zwei rechtwinkelig zum Spalt stehende Gummibänder hat. Durch diese steckt er das Reagensglas mit der zu prüfenden

Flüssigkeit und beobachtet dieselbe, so weit sie durch den Spalt sichtbar ist, durch ein gewöhnliches, etwa zoll grosses Prisma von Glas mit Handgriff, wobei durch Drehen des Prismas das Spectrum beliebig näher oder weiter gebracht werden kann und so dem Sehvermögen des Auges angepasst wird. Bei zu concentrirten Lösungen pflegen einzelne Theile des Spectrums ganz dunkel zu bleiben, z. B. bei übermangansaurem Kali der gelbe und grüne, jedoch zerlegt sich dieser Theil bei nöthiger Verdünnung immer deutlicher in einzelne schwarze Streifen, welche schliesslich eben so scharf abgegrenzt, in ihren resp. Stellungen unveränderlich und charakteristisch erscheinen, wie die hellen Streifen und Linien im Flammenspectrum. Solcher Streifen treten beim übermangansauren Kali fünf auf, und ein Blick auf den beschriebenen Apparat lässt gar keinen Zweifel, ob man es mit diesem Körper zu thun hat.

Stokes hat bereits gefunden, dass zwei nahe verwandte, im Krapp enthaltene Farbstoffe, Purpurin und Purpurein, drei deutliche Streifen derselben Art, aber in Purpurein gegen das rothe Ende des Spectrums hin verschoben, zeigen, so dass, beide Spectren über einander gestellt, zwei Streifen genau über einander fallen, der dritte aber beim Purpurin rechts, beim Purpurein dagegen links davon steht. Nach Stokes lässt sich das rothe Ende des Spectrums besser bei Lampenlicht, das blaue besser bei Tage beobachten. Derselbe besprach auch noch die Spectren der Lösungen von Alizarin, Chlorophyll, schwefelsaurem Chinin, Aesculin u. s. w., bei welchen sehr interessante charakteristische, leicht zu beobachtende Fluorescenz-Erscheinungen hinzukommen.

Nach Stokes lassen sich die einer besonderen Eigenschaft des Dichroismus zugeschriebenen Erscheinungen, bei vielen Lösungen im durchfallenden Lichte eine andere Farbe als im auffallenden zu zeigen, in den meisten Fällen auf Fluorescenz zurückführen. (*Bresl. Gewerbebl.* — *Vergl. auch S. 167.*) *Bkb.*

Katalytische Erscheinungen.

Durch die Gegenwart des schwefelsauren Manganoxyduls wird die Oxydation gewisser Stoffe in merkwürdiger Art beschleunigt. Eine Lösung von schwefliger Säure geht an der Luft nur langsam, nach Zusatz von

schwefelsaurem Manganoxydul sehr rasch in Schwefelsäure über.

Oxalsäure wird in der Kälte durch Chromsäure nur sehr langsam, durch Zusatz des Mangansalzes sehr rasch oxydirt. Bekanntlich dient das übermangansaure Kali zur maassanalytischen Bestimmung der Oxalsäure. Indem es dieselbe in saurer Lösung in Kohlensäure verwandelt, entfärbt es sich und liefert nun Manganoxydulsalz. Bekanntlich entfärben sich die ersten Tropfen der Lösung von mangansaurem Kali sehr langsam, während später, wenn sich etwas Manganoxydulsalz gebildet hat, die Entfärbung fast momentan erfolgt. Borsaures und nach Jacobsen ölsaures Manganoxydul fördern das Trocknen des Leinöl-Firnisses, welches bekanntlich auf Oxydation beruht, die also auch durch das Mangansalz befördert wird. Vielleicht gelänge es auch, auf diese Erscheinungen basirt, die rasche Oxydation des Alkohols zu Essigsäure zu bewirken. (*Bresl. Gewbebl. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 3. S. 244.*) *Bkb.*

Zum Filtriren bei Luftabschluss

empfiehlt Th. Feller folgende Methode: Man stellt sich eine hohle Glaskugel von entsprechender Grösse dar, welche auf ihrem ganzen Umfange durchlöchert ist. Von der einen Seite tritt eine Glasröhre in das Innere der Kugel und reicht bis beinahe zur gegenüberstehenden Fläche. Da, wo das Rohr in die Kugel eintritt, ist es mit derselben zusammengeschmolzen. Diese Kugel wird mit einem kreisförmig geschnittenen Filter umgeben, indem man dasselbe faltig darum legt und an der Stelle, wo das Rohr eben aus der Kugel heraustritt, mit jenem durch einen fest umgewickelten Platindraht verbindet. Hält man die so vorgerichtete Kugel in eine zu filtrirende Flüssigkeit und stellt durch Luftverdünnung im Innern einen leeren Raum her, so tritt das Filtrat in die Kugel hinein und aus dieser in die Röhre, durch welche es schliesslich abgelassen werden kann.

Man braucht ausserdem zwei Kolben. Der eine enthält die zu filtrirende Flüssigkeit (oder den bei Luftabschluss auszuwaschenden Niederschlag). Er ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen. Durch die mittlere Durchbohrung geht die mit der Filtrirkugel verbundene Glasröhre, durch die zweite ein kurzes, dicht unter dem Kork endigendes zweites Rohr, oberhalb des

Korks umgebogen und durch einen nicht zu kurzen Kaut schukschlauch mit einem durch den Kork des zweiten Kolbens führenden längeren Glasrohre, welches durch Hinunterschieben bis auf den Boden des letzteren gebracht werden kann. Die dritte Durchbohrung im Kork der ersten Flasche ist mit einem Glasstabe geschlossen. Das Rohr der Filtrirkugel ist mit seinem obern Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem andern längeren Rohre verbunden, welches mit jenem zusammen einen Heber bildet zum Aufsaugen der Flüssigkeit aus dem Filtrirkolben. Um die Schnelligkeit des Filtrirens zu reguliren, kann der Kautschukschlauch dieses Heberohr mittelst eines Quetschhahns mehr oder weniger verengert werden. Endlich steckt im Korke des zweiten Kolben noch ein kurzes Rohr, welches das Gas herbeizuführen bestimmt ist, in welchem man das Filtriren ausführen kann.

Man verfährt nun wie folgt: Aus dem Filtrirkolben wird die Luft verdrängt, indem man durch den zweiten Kolben das betreffende Gas, z. B. Kohlensäure, herbeileitet. Dann lässt man den Niederschlag sich gehörig absetzen, öffnet das äussere Ende des Heberohrs, worauf das Filtriren beginnt. Für die abgezogene Flüssigkeit tritt eine entsprechende Menge durch den Kolben herein. Ist der Niederschlag grösstentheils von der Flüssigkeit getrennt, so schliesst man den Quetschhahn des Hebers füllt in den zweiten Kolben ausgekochtes, luftfreies Wasser, überhaupt die passende Auswaschflüssigkeit, und lüftet während dessen den im Korke des ersten Kolben steckenden Glasstab zur Entweichung einer entsprechenden Menge des darin enthaltenen Gases. Dann drückt man die leere Glasröhre des zweiten Kolbens bis unter den Spiegel der Flüssigkeit, öffnet den Quetschhahn und giebt dem zuströmenden Gase einen hinreichenden Druck damit das Waschwasser aus dem zweiten Kolben in den ersten hinüberfliesse. Man mischt durch Aufschütteln, lässt absetzen und beginnt dann die Filtration von Neuem. (*Ztschr. für analyt. Chem. 3. Jahrg. — Chem. Centrbl. 1865 23.*) *B.*

Asbest bei Destillationen.

Nach Erlenmayer stelle man das Destillirgefäss auf ein Drahtnetz, auf welches man eine dünne Schicht von Asbest ausgebreitet hat. Das Sieden geht ganz

ruhig von statten und wenn man auch die von Flüssigkeit nicht berührten Wände des Gefässes mit Asbest durch passende Anschmiegung des Drahtnetzes umgiebt, so werden sie weit weniger erhitzt, als wenn man ein Drahtnetz oder ein Sandbad benutzt. (*Zeitschr. für Chemie u. Pharm.*) *B.*

Einfluss des Ozons auf Krankheiten.

Pfaff, welcher sich viel mit ozonometrischen Beobachtungen beschäftigt, zieht aus seinen Tabellen folgende Schlüsse:

1. Ist eine grosse Quantität Ozon in der Luft, so äussert dies einen ungünstigen Einfluss auf die Krankheiten der Respirationsorgane. Personen, welche an Tuberkulose oder chronischem Lungenkatarrh leiden, thun wohl, sich mit einem Ozonometer zu versehen und nicht auszugehen, wenn die Luft einen starken Ozongehalt besitzt.

2. Die Quantität des Luftozons ist von keinem oder geringem Einfluss auf epidemische Erkrankungen, falls solche nicht mit Katarrhen der Luftwege complicirt sind.

3. Ein starker Ozongehalt begünstigt nicht allein bei Nordwestwind, sondern bei allen Windrichtungen die Entwickelung entzündlicher Krankheiten, namentlich der Tonsillarranginen.

4. Das Ozon scheint keinen Einfluss auf die andern Krankheiten zu äussern. (*Gaz. méd. de Paris.*) *B.*

Therapeutischer Nutzen der Aqua oxygenata.

Nach Richardson findet sie beachtenswerthe Verwendung im chronischen und subacuten Rheumatismus. Dieselbe erleichtert ferner offenbar die Athemnoth bei Klappenstörungen des Herzens und gleichzeitigem Blutandrang nach den Lungen. Scrophulöse Anschwellungen der Lymphdrüsen beseitigt sie eben so rasch wie die Jodtinctur. Eisen und Leberthran werden besser vertragen, wenn man die *Aqua oxygenata* mit zu Hülfe zieht. Sie regt die Verdauung an und befördert die Secretion in Fällen von *Icterus* höchst vortheilhaft. Ebenso ist sie im Keuchhusten von ausgezeichneter Wirkung. Chro-

nische Bronchitiker, die asthmatischen Anfällen unter worfen sind, verdanken ihr grosse Erleichterung. Si leistet in den ersten Stadien der Schwindsucht Hülfe im letzten Stadium vermindert sie sehr die Oppression kommt hierin dem Opium nahe, ohne wie dieses zu be täuben. (*Brit. med. Journ. — Der Apotheker.*) *B.*

Eine Eigenthümlichkeit des Eises; von Reusch.

Wenn man an eine Eisplatte von 3—4 Millimete Dicke, die an ihren Enden durch Seiden- oder Baum wollenfäden gehalten wird, ein Gewicht hängt, so bieg dieselbe sich, und zwar kann die Wölbung 6—8 Mill meter betragen, wenn die Platte 45—80 Millimeter lan st. (*Annal. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Die gegenseitige Hygroskopicität zwischen Chlorcalcium und englischer Schwefelsäure

hat Götz zum Gegenstande einer Untersuchung g macht, indem er gewogene Mengen beider Körper g trennt von einander in eine Röhre einschloss und mehr Monate auf einander einwirken liess. Die Versuch wurden theils mit wasserfreiem, theils mit wasserhaltige Chlorcalcium angestellt. Im ersten Falle hatten beid Substanzen nur etwas Wasser aus der Luft angezoge im zweiten Falle die Schwefelsäure dem Chlorcalciu das Wasser bis auf nahezu 2 Aeq. entzogen. Göt kommt zu dem Endresultate, dass ein wasserhaltiges Chlo calcium von 73,1 Proc. CaCl und 26,9 HO und ein wasserhaltige Schwefelsäure von 74,34 Proc. SO^3 un 25,66 HO einander in ihrer austrocknenden Wirkun gleich sind. Schliesslich macht Götz darauf aufmerk sam, dass nach der Exposition die Lösung des Chlo calciums einen geringen Gehalt an Schwefelsäure erke nen liess, was er der Tension der wässerigen Schwefe säure zuschreibt. (*Buchn. n. Repert. für Pharm. Bd. 13*

B.

Neues Reinigungsmittel des Wassers.

Scherer in Freiberg hat sich kürzlich zum Reinigen des Wassers in Frankreich ein Verfahren patentiren lassen, nach welchem die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe und andern Unreinigkeiten durch eine Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd niedergeschlagen werden. Die Menge der zuzusetzenden Lösung hängt von der Verunreinigung des Wassers ab und ist durch Versuche zu ermitteln, die, wenn die Unreinigkeiten variiren, von Zeit zu Zeit zu wiederholen sind. Bald nachdem das schwefelsaure Salz zugesetzt worden ist, zersetzt es sich und bildet ein in Wasser unlösliches basisches Salz, das gleichzeitig mit den Unreinigkeiten des Wassers zu Boden fällt. (*Deutsche Industrztg. 1865.*) *B.*

Ueber Blei- und Kupfergehalt des Brunnenwassers.

Varrentrapp stellt in einem längeren Aufsatze die meist bekannten Untersuchungen über den Gehalt des Wassers an Blei namentlich zusammen, bemerkt, dass die Frage über die Löslichkeit des Bleies in Wasser, wenn Röhren von diesem Metall zur Leitung verwendet werden, noch immer nicht genügend beantwortet sei und stellt dann mit, dass oft Einflüsse ganz besonderer Art das Wasser bedeutend verunreinigen und dasselbe geeignet machen, merkbar Blei aufzulösen. Ein solcher Fall ist in Braunschweig vorgekommen, wo ein kleines Gartenhaus abgebrochen worden sei, ohne dabei die Keller, Abtrittsgruben namentlich, auszugraben, und den Boden zu ebnen. Als in einem 200 Fuss davon entfernt gelegenen Brunnen sich bedeutende Mengen von Blei fanden, untersuchte man das Wasser weiter und fand bedeutende Mengen von salpetersaurem Ammoniak in demselben. Die geringe Absorptionsfähigkeit des Erdbodens für Salpetersäure ist bekannt und so ihr Verbleiben im Wasser erklärt. Wenn nun auch im Allgemeinen die für gewöhnlich im Wasser, welches durch bleierne oder kupferne Röhren geleitet wird, enthaltenen Mengen von Blei und Kupfer eine acute Vergiftung nicht herbeiführen können, so ist es doch jedenfalls höchst wünschenswerth, auch das geringste Quantum dieser Metalle dem Wasser zu entziehen und zu diesem Ende schlägt Varrentrapp die allgemeine Anwendung von Kohlenfiltern dringend vor. Da diese nie Nachtheil bringen können und

die Umstände, unter denen Bleigehalt vorhanden sein un schädlich werden kann, noch nicht mit voller Sicherhe ermittelt sind, so empfehlen die Kohlenfilter und als solch die aus der Fabrik plastischer Kohle in Berlin, Engl Ufer No. 15., hervorgegangenen Apparate sich ganz be sonders. (*Verhandl. für den Gewbe.-Ver. Braunschw. 186 S. 27. — Dingl. Journ. 1865. 4. H. S. 286.*) *Bhb.*

Ueber den Einfluss metallener Wasserleitungsröhren auf die Beschaffenheit des Trinkwassers.

M. Pettenkofer theilt darüber Folgendes mit:

Die Einwirkung des Wassers auf Metalle ist abhä gig von der Natur des Metalles gegenüber den feste und flüchtigen Bestandtheilen des Wassers. Was d Natur der Metalle anlangt, so hat man hier wesentlic zwischen Metallen zu unterscheiden, welche sich unt Zersetzung des Wassers auf Kosten des in ihm gebu denen Sauerstoffs oxydiren, und zwischen solchen, welc nur bei Gegenwart von freiem (atmosphärischen) Sau stoff oder auf Kosten des Sauerstoffs gewisser Säur oxydirt werden. Von den im vorliegenden Falle in Fra kommenden Metallen gehören Eisen und Zink zu d ersten, Zinn und Kupfer zur zweiten Classe.

Die wasserzersetzenden Metalle unterscheiden si wieder in solche, welche den Sauerstoff vom Wasserst bei gewöhnlicher Temperatur entweder nur bei Gege wart von Säuren oder auch bei Abwesenheit derselb und bei Gegenwart von Alkalien zu trennen vermöge In die erste Unterabtheilung gehört das Eisen, in d zweite das Zink. Das Zink ist deshalb für Wasserl tungen unbrauchbar, weil es fast unter allen Umständ angegriffen wird.

Die Metalle der zweiten Classe (Blei, Zinn und Ku fer) unterscheiden sich durch die Zeitdauer, in welch sie durch atmosphärischen Sauerstoff unter gleichen U ständen bei Gegenwart von Wasser oxydirt werden, u sie gruppiren sich in dieser Beziehung in der Reihe an e ander, in der sie aufgeführt sind. Insofern sich d Oxyde im Wasser, beim Genuss gelöster und suspend ter Theilchen, in den Flüssigkeiten des Darmes lös kommt auch ihre physiologische Wirkung in Betrac Verbindungen von Blei haben eine grössere, schädlich Wirkung, als gleiche Mengen von Kupfer; schwäch

als beide wirken die von Zinn. Kupfer und Zinn werden wegen ihres hohen Preises nicht angewendet. Es bleibt daher von der ersten Classe nur das Eisen und von der zweiten nur das Blei zu betrachten. Was nun die Bestandtheile eines normalen Trinkwassers anlangt, so kommt in Bezug auf die Leitungen aus Eisen und Blei wesentlich in Betracht, ob dasselbe freie Kohlensäure und freien Sauerstoff enthält. Eiserne Leitungen können vom Wasser in dem Maasse angegriffen werden, als dieses freie Kohlensäure und Sauerstoff enthält. Trinkwässer aus der Kalkformation (z. B. in München) enthalten in der Regel keine freie Kohlensäure, sondern nur doppelt-kohlensaure alkalische Erden. In diesem Zustande wirkt die Kohlensäure nicht oxydirend auf das Eisen durch Wasserzersetzung und kann das Rosten nur auf Kosten des im Wasser absorbirten Sauerstoffs statt finden. Bei Quellwasser wird dieses Rosten noch viel geringer sein, als bei Fluss- und Regenwasser, weil frisches Quellwasser in der Regel keinen oder nur Spuren von Sauerstoff absorbirt enthält. Dies ist auch der Grund, weshalb in reinem Quellwasser weder Fische noch Thiere leben, es mangelt der für den thierischen Stoffwechsel unentbehrliche Sauerstoff. Erst wenn solches Quellwasser längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist, kann es so viel Sauerstoff absorbiren, dass ein Thier darin leben kann. Im Durchschnitt darf man daher für Quellwasserleitungen in Eisen-, namentlich in Gusseisenröhren, keine merkliche Auflösung von Metall befürchten, und würde auch eine geringe Vermehrung des Eisengehalts, den ohnehin jedes Quellwasser zeigt, keine für die Gesundheit nachtheiligen Folgen haben.

Der Gehalt des Wassers an Salzen hat nur auf das Rosten des Eisens einen merklichen Einfluss, wenn die Luft Zutritt hat oder Verdunstung statt findet. Da bedingt namentlich ein Gehalt an Chlormetallen ein schnelles Rosten, während ein Gehalt an kohlensauren Alkalien dasselbe sehr verlangsamt, wenn auch nicht ganz verhindert.

Das Blei oxydirt sich nur auf Kosten des im Wasser absorbirten Sauerstoffs. Das Blei ist deshalb zur Aufbewahrung von Wasser bei Luftzutritt verwerflich, weil, nachdem das Wasser seinen absorbirten Sauerstoff an Blei abgegeben hat, stets neuer Sauerstoff zu demselben tritt und dadurch neuerdings Blei oxydirt wird.

Regenwasser und der Luft ausgesetztes destillirtes Wa ser greifen, ihrem grossen Sauerstoffgehalt entsprechen das Blei am meisten an. Harte Wasser, welche kohlen sauren Kalk und Kohlensäure gelöst enthalten, greife dasselbe nicht merkbar an — jedenfalls in keinem de Gesundheit nachtheiligen Grade. Man hat deshalb ni mals von der Anwendung des Bleies zu Wasserleitunge für die Gesundheit nachtheilige Folgen gesehen, wen das Wasser nicht mit Luft in Berührung in den Röhre stagnirte. Auch die neuesten Untersuchungen des gen ral board of health in London haben keine Anhaltspunct geliefert, das Blei für kleine Zweigleitungen des filtrirte Themsewassers in die Häuser zu beanstanden.

Bei den Bleileitungen ist auch schon die Frage au geworfen worden, ob nicht darin eine Gefahr liege, das sie stellenweise mit Zinn zusammengelöthet worden, wo durch eine galvanische Wirkung zu Stande komme, i deren Folge sich die Metalle leichter oxydiren und di Auflösung beschleunigt wird. Hiervon ist aus dem Grund keine Gefahr für die Gesundheit zu befürchten, weil sic das Zinn unter dem Einfluss des Galvanismus als elektro positives Metall früher als das Blei auflösen würde, mit hin letzteres gerade dadurch vor der Auflösung geschütz wäre. So geringe Mengen Zinn, wie sie dadurch in da Trinkwasser kommen, sind von keiner hygienischen Be deutung, indem wir aus Zinngeschirren und aus verzinn ten Ess- und Trinkgeschirren grössere Mengen Zinn, ohn dass unsere Gesundheit den geringsten Nachtheil ver spürte, beziehen. In allen diesen Fällen ist es gut, ne ben den qualitativen auch stets die quantitativen Ver hältnisse zu berücksichtigen; nur auf diese Art verma man sich gegen überflüssig strenge Forderungen zu sichern Wenn man die Abnutzung einer Bleiröhre durch ei durchgehendes Quantum Trinkwasser quantitativ bestim men würde, so könnte sich nur eine so kleine Meng ergeben, dass sie unwichtig erscheinen müsste, ebens wie es die Milliontel Theile Arsenik sind, die man i grösseren Mengen der ockerigen Absätze mancher Quel len nachweisen kann. Das Münchener Trinkwasser ha sich im Laufe mehrerer Decennien nicht durch das Ma terial der Leitungsröhren, sondern durch die Infiltration des Bodens, welcher die Quellen und Brunnen umgiebt merklich geändert. (*Bayer. Kunst- u. Gewbebl.*) *B.*

Ueber die Bestimmung der Gase in Trinkwässern.

Robinet hat verschiedene Wässer in Bezug auf ihren Gehalt an Luft untersucht und gefunden, dass die verschiedenartige Zusammensetzung der weichen Wässer keinen Einfluss auf die Menge der darin gelösten atmosphärischen Luft ausübt. Mit dem von ihm erdachten Eudiometer kann man nach Hinzufügung von kaustischem Kali oder von pyrogallussaurem Kali entweder die ganze Luft oder bloss den Stickstoff ausziehen; bei Anwendung von Salzsäure erhält man im Eudiometer ein Gasgemenge, aus welchem man nach Abzug der atmosphärischen Luft und der aus den Bicarbonaten entwickelten Kohlensäure die im Wasser gelöste freie Kohlensäure finden kann. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 3.*) *B.*

Ueber die Umwandlung des Stickoxyduls in Salpetersäure und Ammoniak.

J. Persoz (*Compt. rend. T. 60.*) stellt die Ansicht auf, dass die Formel des Stickoxyduls verdoppelt, also N^2O^2 geschrieben werden müsste. Es würde dann salpetersaures Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser sein, und gelänge es nun, das Wasser in geeigneter Weise darauf einwirken zu lassen, so würde man Salpetersäure und Ammoniak wieder bilden können, eben wie Pelouze Cyanwasserstoffsäure in ameisensaures Ammoniak und umgekehrt letzteres in ersteres verwandelt hat. Für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht der folgende Versuch.

In eine 125 C.C. haltende Retorte wurden 50 Grm. geschmolzenen salpetersauren Ammoniaks gebracht, an den Hals der Retorte eine kleine tubulirte Vorlage gelegt und mit dieser durch den Tubulus eine in der Mitte etwas gebogene, mit Kali und grobem Aetzkalk gefüllte Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht. Geht nun in der Retorte die Zersetzung vor sich, so erhitzt man die Verbrennungsröhre in der Mitte. Das Gas, aus Stickoxydul und Wasserdampf bestehend, welcher letztere zum Theil in der Vorlage condensirt wird, muss also die rothglühende Röhre durchstreichen, und bald wird man am Geruche des austretenden Gases das gebildete Ammoniak erkennen. Nach einiger Zeit beendigt man den Versuch, laugt die in der Röhre befindliche Salzmasse aus, neu-

tralisirt die Lösung mit Chromsäure, verdampft sie u
erhitzt den mit seinem doppelten Gewicht sauren chro
sauren Kalis gemischten Rückstand in einem Destilli
apparate bis zum Rothglühen. Die jetzt reichlich auftr
tenden salpetrigen Dämpfe beweisen die Gegenwart v
Salpetersäure; es ist also die Möglichkeit der Umwan
lung des Stickoxyduls in Ammoniak und Salpetersäu
ausser Zweifel gesetzt. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 94. 6*

B.

Neues Reagens auf Chlor für den industriellen Gebrauch.

Die Anwendung des unterschwefligsauren und sa
ren schwefligsauren Natrons als Antichlor bietet insofe
einige Unannehmlichkeiten, als es schwierig ist, genau d
Moment zu erkennen, wo sämmtliches Chlor neutralisi
ist, so dass man Gefahr läuft, zu viel oder zu wenig a
zuwenden. Nun ist zwar die Mischung von Jodkaliu
und Stärkekleister ein wirksames Erkennungsmittel; da
selbe hält sich aber, namentlich im Sommer, nur se
kurze Zeit. Chlorzink besitzt bekanntlich im hohen Gra
die Eigenschaft, die Gährung zu verhindern, und au
nach Béchamp die Eigenschaft, das Stärkmehl aufz
lösen, ohne dasselbe zu verhindern, durch Jod blau g
färbt zu werden. Diese Eigenschaft benutzt A. Genl
und stellt sein neues Reagens aus 5 Grm. Stärkmeh
20 Grm. Chlorzink und 100 Grm. Wasser zusamme
kocht 1 Stunde lang in einem Glasballon und fügt na
dem Erkalten 2 Grm. Jodzink in so viel Wasser gelö
zu, dass man 1 Liter Flüssigkeit erhält. Die Anwe
dung ist wie bei dem alten Reagens und die Reaction b
einem Gehalte von $^1/_{10000000}$ Chlor noch deutlich. Dabei i
zu berücksichtigen, dass der gebleichte Stoff selbst, nic
aber bloss das Abwaschwasser geprüft werden muss, d
der Stoff noch bedeutende Mengen Chlor enthalten kan
ohne dass das Waschwasser eine Spur davon zeigt.
(*Deutsche Industrztg.*) *Bkb.*

Unterscheidung organischer Körper durch ihre optischen Eigenschaften *).

Die Bunsen'sche Spectralanalyse ist nur bei solchen Körpern anwendbar, welche sich in der Hitze verflüchtigen lassen und in der Flamme als Dampf oder Gas erscheinen. Organische Körper, welche in der Hitze eine Zersetzung erleiden, sind davon ausgeschlossen. Stokes hat nun gewisse Erscheinungen der Absorption und Fluorescenz, die solche nicht zu verflüchtigende Körper darbieten, benutzt, um dieselben auf optischem Wege zu erkennen. Das Verfahren ist in Kurzem folgendes: Man nimmt ein mit engem Spalt versehenes Blech und lässt mittelst elektrischen Lichts und unter Anwendung eines gewöhnlichen Glasprismas durch den Spalt ein Spectrum auf eine gegenüberstehende Wand fallen, dann schaltet man zwischen dem Spalt und dem Spectrum ein die zu prüfende Substanz in Lösung enthaltendes Glasgefäss und beobachtet die dadurch entstehenden Veränderungen des Spectrums. Kupfersalze z. B. bewirken eine Verdunkelung des rothen Endes, so dass es schwarz erscheint, während das violette Ende farblos wird wie Wasser. Chromsaures Kali bewirkt das Gegentheil: eine Verdunkelung am violetten und ein Verblassen der Farbe am rothen Ende. Uebermangansaures Kali in hinreichend verdünnter Lösung zeigt im Spectrum 5 dunkle Bänder. Rothes Glas, mit Kupferoxydul und mit Gold gefärbt, zeigt im Spectrum nahe dem Gelb oder Grün einen dunklen Absorptionsstreifen, der jedoch beim Goldglase dem blauen Ende des Spectrums merklich näher liegt. Gehen wir zu organischen Substanzen über. Portwein und mit Wasser verdünntes Blut sind sich in der Farbe zum Verwechseln gleich, bringt man aber beide vor das Spectrum, so bewirkt der Portwein bloss eine allgemeine Absorption der brechbareren Spectralfarben, bei dem Blute hingegen zeigen sich im Grün und Gelb zwei stark markirte dunkle Absoptionsstreifen, die so constant sind, dass sie auch bei Mischungen des Bluts mit anderen Körpern sichtbar bleiben. So z. B. wenn man dem Blute ein Kupfersalz zusetzt, das, um Präcipitation zu verhindern, zuvor mit weinsaurem Kali und dann mit kohlensaurem Natron gemischt ist. In diesem Falle bemerkt man nicht nur die dunklen Absorptionsbänder des Bluts,

*) Vergl. S. 155.

sondern auch die oben erwähnte eigenthümliche Reacti des Kupfers auf das Spectrum. Durch Mischung v Blut mit Essigsäure wird die Farbe desselben mehr brau es scheint aber zugleich eine Zersetzung statt zu find denn eine solche Mischung zeigt zwar auf dem Spectr auch noch dunkle Streifen, aber diese sind zahlreich weniger markirt und anders gelegen. Ferner: im Kra sind zwei Farbstoffe enthalten, Purpurin und Purp reïn, beide zeigen auf dem Spectrum drei deutlic Absorptionsstreifen, bei dem letzteren liegen diese jedo mehr nach dem rothen Ende zu.

In ähnlicher Weise charakterisiren sich noch manc andere Substanzen. Man kann übrigens derartige A sorptionsbeobachtungen auf eine bequemere Weise anst len; statt nämlich das Licht durch den zu prüfend Körper fallen zu lassen, braucht man nur mit demselb ein Blatt Papier zu bestreichen und darauf das Spectru zu erzeugen. Beim Blut z. B. zeigen sich auf die Weise die charakteristischen dunklen Ränder sofort.

Die sogenannte Fluorescenz besteht darin, da gewisse Substanzen, den Strahlen von einer bestimmt Brechbarkeit exponirt, während der Zeit der Aussetzu ein Licht von geringerer Brechbarkeit ausgebe Wenn eine reine, d. h. unvermischte fluorescirende Su stanz im Spectrum untersucht wird, so findet sich, da beim Fortschreiten vom äussersten Roth bis zum Viole und darüber hinaus, die Fluorescenz bei einem bestim ten Puncte des Spectrums beginnt. Bemerkt man nu bei Untersuchung einer gegebenen Flüssigkeit, dass d Fluorescenz nochmals bei einer anderen Farbe von Neue beginnt, so darf man ziemlich sicher sein, dass man mit einer Mischung von zwei fluorescirenden Substanze zu thun hat.

Die Erfahrung zeigt, dass die Fluorescenz in irgen einem besonderen Theile des Spectrums von Absorptio begleitet ist. Umgekehrt findet sich auch, dass die Ab sorption im Falle fluorescirender Substanzen von Fluore cenz begleitet ist. Daraus würde folgen, dass die Farb des fluorescirenden Lichts einer Lösung, selbst wenn da einfallende Licht weiss oder durch Absorption ausgeso dert ist, ein charakteristisches Merkmal sein müss Dies erläutert sich durch folgenden Versuch. Man lass elektrisches Licht nach der Transmission durch ein dun kelblaues Glas auf ammoniakalische Lösungen von Aes culin und Fraxinin fallen, ein Paar Substanzen, die i

der Rosskastanie zusammen vorkommen, das Fraxinin aber auch in der Eschenrinde. Beide Lösungen zeigen eine lebhafte Fluorescenz, aber von verschiedener Farbe, die des Aesculins ist blau, des Fraxinins dagegen blaugrün. Prüft man nun einen gereinigten Auszug von Eschenrinde, so zeigt sich eine Fluorescenz von intermediärer Farbe, was beweist, dass man es hier nicht bloss mit Fraxinin zu thun hat. (*Pharm. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 9. March 1. 1865. p. 481 ff.*) *Wp.*

Reduction der Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure.

Bringt man nach F. Beilstein Nitrosalicylsäure mit granulirtem Zinn und etwas concentrirter Salzsäure zusammen, so findet nach einiger Zeit lebhafte Einwirkung statt, wobei die Nitrosalicylsäure verschwindet; entfernt man nun aus der vom Zinn abgegossenen Lösung das aufgelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff, so erhält man aus der abgedampften Lösung Krystalle von salzsaurer Amidosalicylsäure. In ganz ähnlicher Weise wird Dinitrotoluol durch Zinn und Salzsäure reducirt; aus der vom Zinn befreiten Lösung krystallisirt salzsaures Toluylendiamin. Auch die Pikrinsäure kann auf diese Weise reducirt werden; man erhält dabei salzsaures Pikramin.

Aus allen auf ähnliche Weise gemachten Zersetzungen von Nitrokörpern liess sich der Schluss ableiten, dass die Einwirkung stets in der Art erfolgt, dass die ganze NO^4 durch die äquivalente Menge H^2N ersetzt wird. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXX. 242—245.*)

G.

Eine neue Classe organischer Stickstoffverbindungen

hat A. Strecker bei Behandlung von Nitrokörpern mit Natrium entdeckt.

Azobenzoësäure. Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark unter vorübergehend dunkelgelber Farbe, nimmt nach beendigter Reaction eine orangegelbe Färbung an und giebt dann mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure einen hellgelben Niederschlag, welcher die neue stickstoffhaltige organische Säure, Azobenzoësäure genannt,

darstellt. Im trockenen Zustande bildet sie ein fein hellgelbes unkrystallinisches Pulver, schmilzt bei höher Temperatur, ist sehr wenig in Wasser, Weingeist u Aether löslich und hat die Zusammensetzung $C^{28}H^{10}N^{2}$ + HO oder, wenn man den einfachsten Ausdruck a nimmt, $C^{14}H^{5}NO^{4}$. Sie ist demnach aus der Nitrobe zoësäure nach folgender Gleichung entstanden:

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{C^{14}H^{5}(NO^{4})O^{4}} + 4Na = \underset{\text{Azobenzoësäure}}{C^{14}H^{5}NO^{4}} + 4NaO$$

und es sind mithin der Nitrobenzoësäure 4 Aeq. Saue stoff ohne Ersatz entzogen worden.

Hydrazobenzoësäure. Man setzt zu einer koche den Lösung von azobenzoësaurem Natron in überschüss ger Natronlauge eine Eisenvitriollösung, filtrirt von de ausgeschiedenen Eisenoxydoxydul ab und fügt dem Fi trate eine Säure hinzu. Der sich ausscheidende gel lichweisse Niederschlag ist die Hydrabenzoësäure, welch bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C^{14}H^{6}N$ zeigt und sich also von der Azobenzoësäure nur dur einen Mehrgehalt von 1 Atom Wasserstoff unterscheidet. Ihre Salze sind wegen des leichten Uebergang derselben in azobenzoësaure Salze durch Aufnahme vo Sauerstoff aus der Luft schwierig darzustellen. Mit sta ker Salzsäure zerfällt die Hydrazobenzoësäure in Azobenzoësäure und Amidobenzoësäure.

Andere, der Nitrobenzoësäure ähnliche Säuren zeige gegen Natriumamalgam ein analoges Verhalten. Vo läufige Versuche haben dargethan, dass die Nitranisy säure $C^{16}H^{7}(NO^{4})O^{6}$ bei der Behandlung mit Natrium amalgam in eine gelbe, in Wasser unlösliche Säure vo der Zusammensetzung $C^{16}H^{7}NO^{6}$ übergeht, welche hier nach als Azoanisylsäure bezeichnet werden kann Auch die Nitrotoluylsäure und die Nitrocumin säure verhalten sich gegen Natriumamalgam ähnlich de Nitrobenzoësäure. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX 129—149.*) *G.*

Einwirkung von Bromwasserstoff auf mehratomige Säuren.

Um über die Natur gewisser mehratomiger Säuren, de ren Basicität geringer ist, als ihre Atomicität, näheren Aufschluss zu erhalten, hat Kekulé das Verhalten derselben gegen Bromwasserstoff studirt. Es wurden nach dieser Richtung hin die Glycolsäure, Milchsäure und Aepfel-

säure untersucht und es ergab sich, dass durch Bromwasserstoff die Glycolsäure in **Bromessigsäure**, die Milchsäure in **Brompropionsäure** und die Aepfelsäure in **Monobrombernsteinsäure** umgewandelt wird. Die Reaction findet nach folgenden Gleichungen statt:

Glycolsäure: $C^4H^4O^6 + HBr = 2HO + C^4H^3BrO^4 =$ Bromessigsäure,

Milchsäure: $C^6H^6O^6 + HBr = 2HO + C^6H^5BrO^4 =$ Brompropionsäure,

Aepfelsäure: $C^8H^6O^{10} + HBr = 2HO + C^8H^5BrO^8 =$ Monobrombernsteinsäure.

(*Ann. der Chem. und Pharm. CXXX. 11—31.*) *G.*

Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf Verbindungen, die Jod substituirt enthalten; nach Kekulé.

Obgleich das Jod im Allgemeinen dem Chlor und Brom analog ist, so zeigt es doch bisweilen bemerkenswerthe Verschiedenheiten. Es wirkt weniger energisch und bildet niemals Substitutionsproducte bei directer Einwirkung auf organische Körper, es zersetzen sich im Gegentheile viele Jodverbindungen leicht und scheiden Jod aus. Die Verschiedenheiten, welche das Jod von Chlor und Brom trennen, treten in den einfachsten Verbindungen, z. B. in Verbindungen derselben mit Wasserstoff zu Tage. Während Chlor sich leicht damit vereinigt, zersetzt sich die Jodwasserstoffsäure leicht in Wasserstoff und Jod; bei den Zersetzungen zwar finden dieselben Verhältnisse statt, aber die Reaction ist bei Jod der des Chlors entgegengesetzt:

$$HJ + HJ = H^2 + J^2$$
$$Cl^2 + H^2 = HCl + HCl.$$

Kekulé nahm an, dass solche Differenzen sich auch bei anderen Verbindungen vorfinden dürften und dass in vielen Fällen, wo das Chlor eine bestimmte Endreaction bietet, das Jod das Umgekehrte zeigen würde. Das Chlor substituirt sich für den Wasserstoff, wenn es auf Wasserstoffverbindungen einwirkt; man kann also annehmen, dass Jodwasserstoffsäure diejenigen Verbindungen zersetzt, die Jod substituirt enthalten, und durch umgekehrte Substitution diese zu Wasserstoffverbindungen umformen wird. Das Experiment hat diese Annahmen bestätigt.

Die nach der Methode von **Perkin** und **Duppa**

dargestellte Jodessigsäure wird in der Kälte durc
Jodwasserstoffsäure in Essigsäure und Jod zerset
— Die Jodpropionsäure, nach Beilstein dargestell
wird bei 180° durch Jodwasserstoffsäure in Propionsäu
und Jod zerlegt.

$$C^4H^3JO^4 + HJ = C^4H^4O^4 + J^2$$
$$C^6H^5JO^4 + HJ = C^6H^6O^4 + J^2.$$

Diese Reactionen zeigen einen gemeinschaftliche
Charakter, und es ist klar, dass Jodsubstitutionen si
niemals durch directe Wirkung des Jods auf organisch
Körper bilden können.

Kekulé hat gefunden, dass Jodsalicylsäure sch
unter 100° von Jodwasserstoffsäure angegriffen wird u
ter Bildung von Salicylsäure und Jod, ein Bewei
dass diese jodirte Säure nie durch directe Einwirkun
von Jod auf Salicylsäure entstehen kann, wie Kolb
und Lautemann annehmen. Er constatirte, dass, wen
man Salicylsäure mit Jod schmilzt, wenn man sie m
Jod und Alkohol kocht, keine Reaction statt findet. D
Jodsalicylsäure und Trijodphenylsäure, welch
Kolbe und Lautemann beschrieben haben, entstehe
allein bei der Methode, welche Letzterer zur Trennun
der Körper angewandt hat, während er glaubte, sie durc
directe Substitution des Jods für den Wasserstoff darg
stellt zu haben.

Die durch Jodwasserstoffsäure bewirkte Reductio
lässt sich vielleicht so erklären: Die Reaction hat zw
Theile: im ersten bildet die Jodwasserstoffsäure durc
Wasserelimination einen Jodwasserstoffäther; i
zweiten wird das Jodsubstitut in die normale Substan
durch umgekehrte Substitution umgewandelt; so z. B.:

$$\underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Glycolsäure}} + HJ = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^3JO^4}_{\text{Jodessigsäure}}$$

$$\underbrace{C^4H^3JO^4}_{\text{Jodessigsäure}} + HJ = J^2 + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Essigsäure.}}$$

Die Jodessigsäure ist also ein intermediäres Produc
das durch Jodwasserstoffsäure sehr leicht angegriffe
wird und in Folge davon nicht wahrgenommen werde
kann. Man könnte solche Producte nur in dem Fal
darstellen, wenn sie weniger leicht durch das Reage
angegriffen werden, als die Grundsubstanz. Man ler
hieraus ferner, warum polyatome Säuren, deren Basicit
geringer ist als ihre Atomicität, allein durch Jodwasse
stoffsäure reducirt werden können. Diese Reduction b

dingt die Bildung eines Jodwasserstoffäthers, kann folglich auch nur bei Säuren statt finden, die von Alkohol stammenden Wasserstoff enthalten. (*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali auf verschiedene Alkaloide, auf Alkohol, Aether und Chloroform.

Gelegentlich einer Untersuchung von Eingeweiden auf Daturin wandte Cuzent die Reaction mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali an, wodurch sich bei Anwesenheit von Daturin eine blaugrüne Färbung zeigen soll. Es gelang ihm auch, diese Färbung hervorzubringen, zugleich aber stellte sich durch vergleichende Versuche heraus, dass ausser dem Daturin noch mehrere andere Körper dieselbe Färbung in Berührung mit Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali annehmen. Hierher gehörten, ausser dem Auszuge aus *Datura Stramonium* und *Solanum mammosum*, das Nicotin, Solanin, Coniin, das Extract aus Coloquinthen, aus *Asa foetida*, aus *Castoreum* und, nach vorgängiger Behandlung mit Alkohol und Aether, auch die Galle. Schliesslich untersuchte Cuzent den Alkohol und den Aether, deren er sich bei den Untersuchungen bedient hatte, und auch diese gaben die blaugrüne Färbung; Chloroform verstärkte dieselbe noch. In ganz Guadeloupe war weder Alkohol noch Aether aufzufinden, die diese Färbung nicht gezeigt hätten. Weitere Versuche darüber anzustellen, behält sich Cuzent vor. (*Journ. de conn. méd. u. a. O. — Chem. Centrbl.* 1855. *No. 10.*) *B.*

Neue Methode, organische Stoffe zu zerstören und dabei die Mineralbestandtheile zu gewinnen;

von E. Millon.

Die organische Substanz wird in so kleine Stücke zertheilt, dass man sie bequem durch den Tubulus einer Retorte bringen kann, und mit wenigstens dem vierfachen Gewicht der rohen, nicht getrockneten Substanz reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, wobei die Säure nur den dritten Theil der Retorte einnehmen darf. Man erhitzt nun schwach bis zur Lösung der Substanz und fügt dann nach und nach Salpetersäure durch einen ausgezogenen Trichter hinzu, während man stärker

licher Flocken vollständig zersetzt hatte, so dass weder Blausäure noch eine Verbindung derselben mehr darin nachweisbar war. Die aus Blutlaugensalz bereitete Blausäure war dagegen während dieser Zeit unverändert geblieben und liess erst nach Verlauf von 4 Wochen eine gelbe Färbung wahrnehmen, welche allmälig sich verdunkelte, so dass nach abermals 2 Wochen die nämliche vollständige Zersetzung eintrat, wie sie bei der Gay-Lussac'schen am anderen Tage schon bemerklich gewesen war. — Zwei andere Proben der beiden obigen Blausäuren, in gleicher Weise verdünnt, waren zu gleicher Zeit nur im Dunkeln aufbewahrt worden und hatten so eine bedeutend grössere Beständigkeit gezeigt, aber immerhin erfolgte die nach weniger Wochen eintretende Zersetzung der Gay-Lussac'schen Säure, um ein Erhebliches früher, als bei der anderen. — Hierdurch ist also dargethan, dass die Entwässerung der Blausäure nicht die Schuld allein trägt, an der leichten Zersetzbarkeit der nach Gay-Lussac bereiteten, ja es ist wahrscheinlich gemacht, dass dieselbe vielleicht gar keinen Einfluss auf die Beständigkeit der Blausäure ausübt. (Vielmehr dürfte als Grund für die grössere Haltbarkeit der aus Ferrocyankalium dargestellten Blausäure, der Gehalt an Spuren von Ameisensäure gelten.)

Ein bemerkenswerther Umstand ist es ferner, dass bei Befolgung der Vorschrift von Gay-Lussac nur $^2/_3$ der nach der Formel: $HgCy + HCl = HgCl + HCy$ zu erwartenden Blausäure in der Praxis erhalten werden können. Bussy und Buignet unterwarfen daher den Retortenrückstand einer Untersuchung, nachdem, wie immer, die Destillation so lange fortgesetzt worden war, als es das in der Entwässerungsröhre zerfliessende Chlorcalcium zuliess. — Der Rückstand war flüssig und enthielt trotzdem, dass zuletzt bei 100° C. destillirt worden war, noch viel Blausäure neben einer solchen Quantität gelösten Quecksilberchlorids, dass entschieden davon viel mehr in Lösung war, als das vorhandene Wasser allein zu lösen fähig war. Es schien sonach das Quecksilberchlorid und die Blausäure in einer gewissen Beziehung zu einander zu stehen, was auf experimentellem Wege denn auch entschieden dargethan werden konnte. Wenngleich wasserfreie Blausäure und Quecksilberchlorid gar keinen gegenseitigen Einfluss zeigen, so ist doch die Blausäure, wenn zugleich Wasser vorhanden ist, ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für den Sublimat und erhitzt man eine solche

Lösung, so bemerkt man, dass durch das Hinzukommen des Quecksilberchlorids der Siedepunct der wässerigen Blausäure erheblich gestiegen ist. So wurde z. B. von einer Mischung aus 1 Th. Blausäure und 4 Th. Wasser ein gleiches Gewicht Quecksilberchlorid unter Freiwerden von Wärme mit Leichtigkeit aufgelöst und der Siedepunct der Flüssigkeit war dadurch von 44° auf 55° C. erhöht worden. Es scheint dieser Einfluss von keinerlei Umsetzung, sondern nur von sogenannter adhäsiver Verwandtschaft bedingt zu sein; denn bei einem vorsichtigen Eindunsten jener Flüssigkeit im Vacuum über Aetzkalk wurde als Rückstand nur Quecksilberchlorid wieder erhalten. Es ist diese adhäsive Verwandtschaft des Sublimats zur Blausäure so gross, dass durch letztere, wie bekannt, sogar Calomel in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber zerlegt wird. Bei der weiteren Untersuchung des obigen Retortenrückstandes wurde nur noch eine geringe Quantität Ammoniak gefunden, (so viel, dass zu dessen Bildung nur etwa 2 von den 33 Proc. Blausäure, welche im Destillat vermisst wurden, aufgegangen sein konnten.) Dieses Ammoniak war als Salmiak an Quecksilberchlorid gebunden (als Alembrothsalz = H^4NCl, $HgCl$) in der Flüssigkeit enthalten und es blieb daher nach dem Eindampfen derselben, nachdem vorher mittelst Aether sämmtliches Quecksilberchlorid entfernt worden war, dieses Salz als Rückstand. (Dass sich bei der Darstellung von Blausäure nach Gay-Lussac's Vorschrift Alembrothsalz bilde, hat schon Vauquelin nachgewiesen. S. *Journ. de Pharm. T. IV. p. 513.*)

Indem nun Bussy und Buignet als Ursache des Deficits an Blausäure im Destillate, die grosse Verwandtschaft des Sublimats zur Blausäure kennen gelernt hatten, lag es ihnen nahe, nach einem Mittel zu suchen, welches diese Verwandtschaft aufheben könnte und so brachten sie denn bei einer Destillation von Blausäure nach dem Verfahren von Gay-Lussac in das Entwickelungsgefäss eine dem angewandten Cyanquecksilber äquivalente Menge Salmiak. Nachdem auf diese Weise so lange destillirt worden war, als es das Chlorcalcium zuliess, wurden im Destillate 95 Proc. der berechneten Blausäure gefunden, während bei einer gleichzeitig ausgeführten Destillation, bei welcher eine entsprechende Quantität Sublimat anstatt des Salmiaks angewandt worden war, die Menge der im Destillat enthaltenen Blausäure nur 53,7 Proc. der zu erwartenden betrug. Es ist sonach in der That der

Salmiakzusatz zu dem Gemisch von Cyanquecksilbe und Salzsäure ein treffliches Mittel, um die Ausbeute a Blausäure zu vermehren. Nicht nur, dass der Salmia die Einwirkung des sich bildenden Sublimats auf di Blausäure aufhebt, ist hierbei in Betracht zu ziehen, son dern hauptsächlich auch der Umstand, dass er eine den Quecksilberchlorid ganz entgegengesetzte Wirkung au die Expansion der Blausäure ausübt. Denn wendet ma z. B. bei der Destillation eines Gemisches aus 10 Th Blausäure und 90 Th. Wasser (welches anfänglich de Siedepunct = 57° C. besitzt) einen Zusatz von 50 Th Salmiak an, so bemerkt man schon bei 45° C. ein Siede der Flüssigkeit und leitet man dabei die entweichende Dämpfe durch ein Chlorcalciumrohr, so findet man i Moment, wo der Siedepunct auf 100° C. gestiegen is dass in der Vorlage 9,35 Th. wasserfreie Blausäure un im Chlorcalciumrohre 1,60 Th. Wasser enthalten sin während da, wo ohne Zusatz von Salmiak destillirt wurd im Recipienten 9,20 Th. Blausäure und in der Entwäss rungsröhre 5,50 Th. Wasser vorhanden waren. Ein noc günstigeres Resultat gab bei einem gleichen Experime die Anwendung des Chlorcalciums, die Einführun desselben beim Gay-Lussac'schen Verfahren hatte jedoc nur einen mangelhaften Erfolg, da durch dasselbe d Einfluss des Quecksilberchlorids auf die Blausäure nic gleichzeitig aufgehoben wird.

Bussy und Buignet, durch diese Beobachtunge angeregt, stellten nun noch eine lange Reihe sorgfä tiger Untersuchungen an, über den Einfluss verschied ner Substanzen auf die Tension der Blau säure. Hierbei zeigte sich, dass dieselbe am me sten durch einen reichlichen Zusatz wasserfreie Chlorcalciums unterstützt werde, dagegen durch d Quecksilberchlorid der Siedepunct am stärksten erhö werde. Als Zwischenglieder dieser beiden Extren sind folgende Verbindungen in der gegebenen Reihe folge anzusehen: Chlormagnesium, Chlorstrontium, kry Chlorcalcium, kryst. schwefelsaures Manganoxydul, kry schwefelsaures Cadmiumoxyd, Chlornatrium, Bittersa Zinkvitriol, Chlorbaryum, Zucker, Bleizucker, Seignett salz, salpetersaures Natron, Salmiak, Eisenvitriol (hi ist fast kein Einfluss auf den Siedepunct mehr bemer lich; durch die Folgenden wird es erhöht, jedoch in we geringeren Graden, als durch den Sublimat), salpetersau Magnesia und Kali, Citronsäure, Jodkalium und salpet

saures Ammoniak. Wenn man diese Reihe betrachtet, erkennt man leicht, dass der eigenthümliche Einfluss auf den Kochpunct der wässerigen Blausäure nicht durch die verschiedene Affinität jener Salze u. s. w. zum Wasser allein erklärt werden kann (dann müsste man die salpetersaure Magnesia und die Citronsäure eher unter den Beförderern der Expansionsneigung der Blausäure erwarten und umgekehrt den Bleizucker in der letzten Gruppe.) Merkwürdig ist noch dabei die Erscheinung, dass folgende Substanzen: Chlorcalcium, Kochsalz, Salmiak, Zucker und hauptsächlich das schwefelsaure Manganoxydul die Fähigkeit besitzen, bei reichlichem Zusatze, die Blausäure ziemlich concentrirt aus ihrer wässerigen Lösung als aufschwimmende Schicht abzuscheiden. Dies erinnert lebhaft an die Ausscheidung des Weingeistes aus Wein u. s. w. durch Zusatz von kohlensaurem *Kali* und man ist wohl berechtigt, die Blausäure in ihrem Verhältniss zu den erwähnten Verbindungen analog dem Alkohol zu betrachten, welcher auch eine sehr verschiedene adhäsive Verwandtschaft zu den verschiedenen Substanzen zeigt und in seiner Mischung mit Wasser für gewisse Stoffe eine Lösungsfähigkeit besitzt, welche weder dem Wasser allein, noch dem absoluten Alkohol in annähernder Weise zukommt. (*Journ. de Pharm. et de Chim.*)

Weinhold.

Verbindung von Cyanamid und Aldehyd.

Nach C. A. Knop löst Aldehyd Cyanamid auf und verwandelt sich mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 24 Stunden in einen festen Körper, der mit Copalharz Aehnlichkeit hat. Er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und wird daraus durch Aether in weissen amorphen Flocken gefällt, die beim Trocknen wieder ein gelbliches sprödes Harz liefern. Die Analyse des so gereinigten Körpers führte zu der Formel $C^{18}H^{14}N^6O^2$.

Die Reaction findet demnach so statt, dass 3 Mol. Cyanamid sich mit 3 Mol. Aldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen, nach folgender Gleichung.

$3(C^2N, H^2N) + 3\,C^4H^4O^2 = C^{18}H^{14}N^6O^2 + 4HO.$

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 253—255.*) *G.*

Holzessig

in rohem Zustande mit theerigen Theilen vermischt, empfiehlt Friedrich gegen die Kesselsteinbildung. Man setzt dem Speisewasser im Vorwärmer nur so viel zu, dass Lackmuspapier kaum davon geröthet wird. (*Gewebebl. für das Grossh. Hessen. 1865. I.*) *B.*

Einwirkung von Chlor auf Methyl.

C. Schorlemmer setzte ein Gemisch gleicher Raumtheile von Chlor und Methyl in wohlverstopften Flaschen bei einer Temperatur von 5° dem zerstreuten Tageslichte aus. Die nach kurzer Zeit entstehenden öligen Tröpfchen verflüchtigen sich grösstentheils schon bei einer Temperatur von 15° und geben, nachdem man die zugleich gebildete Salzsäure durch eine schwache Auflösung von Natron entfernt hat, bei vorsichtiger Destillation ein zwischen 11° und 12° siedendes Product, welches Aethylchlorür ist. Wird der Rückstand weiter destillirt, so steigt der Siedepunct schnell bis auf 60° und bei 70° ist fast die ganze Menge übergegangen. Dieses zweite Product siedet nach der Rectification zwischen 62° und 65° und hat die Zusammensetzung des einfach gechlorten Aethylchlorürs.

Dieser Versuch zeigt, dass das niedrigste Glied aus der Reihe der Alkoholradicale sich bei Einwirkung von Chlor ebenso verhält, wie seine Homologen Aethylamyl und Amyl, und es scheint durch diese Bildung von Chloräthyl und Aethyl der Weg gebahnt zu sein, aus dem einfachsten Kohlenwasserstoffe, dem Sumpfgase, die ganze Reihe seiner Homologen aufzubauen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 76—79.*) *G.*

Wirkung des Zinks auf eine Mischung von Methyljodür und Methyloxalat.

Frankland beschrieb neuerdings ein Verfahren, welches Leucinsäure durch Synthese zu liefern verspricht, indem in der Oxalsäure 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Aethyl ersetzt wird. Die Beziehung zwischen diesen beiden Körpern drückt er durch die Formel aus:

$$C^4\begin{cases}O^2\\O^2\\O^2H\\O^2H\end{cases} \qquad C^4\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\O^2\\O^2H\\O^2H\end{cases}$$

Oxalsäure Leucinsäure.

Er bewirkte die Substitution, indem er Zinkäthyl auf Oxaläther reagiren liess. Seitdem haben Frankland und Duppa gefunden, dass der Process sich vereinfacht, wenn man Oxaläther mit einer Mischung von Jodäthyl und Zink in äquivalenten Verhältnissen erwärmt. Die Operation ist beendigt, wenn das Gemenge eine feste Masse von harzartigem Aussehen bildet, die dann mit Wasser destillirt eine beträchtliche Menge Leucinäther liefert.

Dieses Verfahren lässt sich auf eine grosse Zahl ähnlicher Reactionen mit den Homologen des Oxaläthers und Jodäthyls anwenden. So hat man zahlreiche Säuren der Milchsäurereihe erhalten. Eine dieser Säuren, Dimethoxalsäure, welche Gegenstand dieser Notiz ist, wird erhalten, wenn 2 Aeq. Methyljodür mit 1 Aeq. Methyloxalat gemischt in Contact gebracht werden, mit amalgamirtem Zink im Ueberschuss in einem Apparate, der die Dämpfe immer wieder zurücksteigen lässt.

Man erhitzt 25 Stunden lang auf 70° bis 100°, das Gemenge bildet eine gelbliche harzige Masse, die mit Wasser destillirt wird. Es geht Methylalkohol über, der Rückstand enthält, ausser überschüssigem Zink, Zinkjodür, Zinkoxalat und das Zinksalz der neuen Säure. Man löst in Wasser, kocht die Lösung mit einem Ueberschusse von Baryt, leitet einen Kohlensäurestrom hindurch, filtrirt und fällt das Jod durch feuchtes Silberoxyd. Die alkalische Flüssigkeit wird abermals saturirt, filtrirt und eingedampft, wobei man glänzende Nadeln von dimethoxalsaurem Baryt erhält, aus welchem die freie Säure dargestellt wird. Das Barytsalz hat die Formel:

$$C^4\begin{cases}C^2H^3\\C^2H^3\\O^2\\O^2H\\O^2Ba.\end{cases}$$

Die Dimethoxalsäure ist fest, weiss, krystallisirt in schönen Prismen, ähnlich denen der Oxalsäure, schmilzt bei 75,7° und verflüchtigt sich langsam, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Sie sublimirt ziemlich schnell

bei 50°, setzt sich an eine kalte Fläche in schönen Pri
men ab, destillirt bei etwa 212° ohne Zersetzung. Si
ist eine starke Säure und bildet eine grosse Zahl thei
weise krystallisirbarer Salze. Das Silbersalz, welche
beim Erkalten der siedenden Lösung in perlmutterglä
zenden Schuppen krystallisirt, enthält:

$$C^4 \begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ O^2 \\ O^2H \\ O^2Ag. \end{cases}$$

(*Ann. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Dimethylacetal, ein Bestandtheil des Holzgeistes.

Die bisher von Gmelin, Weidmann, Schwei
zer und Völkel angewandten Methoden, um die ma
nigfaltigen Bestandtheile des Holzgeistes zu isolire
waren mehr oder weniger unvollkommen. Deshalb ha
W. Dancer ein anderes Verfahren eingeschlagen un
dabei das Dimethylacetal als Bestandtheil gefunden. (*Jour
Chem. Soc.* (2) *II.*)

Roher über Aetzkalk gut getrockneter Holzgei
wurde eine Zeit lang mit concentrirter Natronlauge i
Destillirapparate mit aufrechtstehendem Kühler behandel
um das essigsaure Methyloxyd zu zersetzen, wa
indess nicht völlig gelang. Das nachher aufgefangen
Destillat wurde mit Chlorcalcium zur Bindung des Me
thylalkohols und hierauf mit zweifach-schwefli
saurem Natron zur Bildung des Acetons behandel
die übrig bleibende Flüssigkeit aber von Neuem mi
Natronlauge erhitzt, um den Rest des essigsauren Me
thyloxyds zu zerstören. Als hierauf das Destillat noch
mals mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dan
destillirt war, wirkten weder Kalilauge noch Chlorcal
cium auf das Uebergegangene weiter ein, und die s
gewonnene Flüssigkeit kochte zwischen 55° und 70°. Al
man Natrium in sie eingelegte, entwickelte sich Wasse
stoff und das Metall bräunte sich. Schliesslich resultirt
nach einigen Destillationen über Natrium eine Flüssig
keit von 63°—64° C. Kochpunct, acetalähnlichem Geruch
der Zusammensetzung $C^8H^{10}O^4$, spec. Gew. = 0,878
bei 0°, 0,8503 bei 22°, 0,8476 bei 25° C. und de
Dampfdichte 3,165 (berechnet 3,114).

Die Zusammensetzung ist zu deuten als Dimethyl

acetal $C^4H^4(C^2H^3)^2O^4$, eine Verbindung, die bekanntlich Wurtz zuerst auf anderem Wege darstellte und die völlig identisch ist mit der auf obige Weise gewonnenen. Der Kochpunct, den Kekulé und Limpricht in ihren Lehrbüchern dafür angeben, ist durch einen Druckfehler in Liebig's Annalen auf 55° gesetzt, während Wurtz selbst 65° angiebt. Der Gehalt des rohen Holzgeistes an Dimethylacetal ist schwankend, einige Proben enthielten im Liter 20, andere nur 10 Grm. Darnach ist der rohe Holzgeist ein Gemenge von Methylalkohol, Aceton, essigsaurem Holzäther und Dimethylacetal, das bisher angenommene Lignon oder der Xylit aber existirt nicht. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 94. 8.*) *B.*

Neue Synthesen der Ameisensäure.

Richard L. Maly erzeugte Ameisensäure durch Einwirkung des eben freiwerdenden Wasserstoffs auf Kohlensäure, die in alkalischer Lösung vom Ammoniak auf das Natron übergeht.

I. In eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak wurde allmälig verdünntes (flüssiges) Natriumamalgam eingetragen; nachdem alles erzeugte Ammoniumamalgam sich unter Wasserstoffentwickelung wieder zersetzt hatte, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, destillirt, das saure Destillat mit NaO, CO^2 neutralisirt und abgedampft, worauf die erhaltene Salzmasse in wenig Wasser gelöst salpetersaures Silberoxyd und Sublimat beim Kochen reducirte, mit HO, SO^3 Kohlenoxydgas entwickelte u. s. w. Das Destillat einer neuen Darstellung wurde mit PbO, CO^2 heiss neutralisirt; das Filtrat zeigte beim Abdampfen eine schöne Krystallisation von feinen, seidenglänzenden Nadeln, die in allen Eigenschaften mit dem ameisensauren Bleioxyd übereinstimmten.

0,4465 Grm. dieses Bleisalzes gaben 0,454 Grm. PbO, SO^3 = 0,31015 Grm. Blei = 69,5 Proc. Blei. Das PbO, C^2HO^3 verlangt 69,7 Proc Pb.

Die Bildung der Ameisensäure aus H und C^2O^4 lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$2\,H^4NO, C^2O^4 + 2\,Na = 2\,H^3N + 2\,NaO + 2H$$
$$+ C^2O^4 = 2\,H^3N + NaO, HO + NaO, C^2HO^3.$$

II. Trägt man in eine heisse Kalilauge ein Gemenge von Zinkpulver und kohlensaurem Zinkoxyd, so addirt sich der eben freiwerdende Wasserstoff ebenfalls zu dem

in Bildung begriffenen kohlensauren Kali und liefer (obgleich nur sehr wenig) ameisensaures Kali.

Man sieht hieraus genau die Bedingungen zur Syn these der Ameisensäure, nämlich:

1. nascirender Wasserstoff, 2. Kohlensäure im Mo mente der Uebertragung, 3. Gegenwart einer kräftige Basis. In diesem Sinne interpretirt sich auch der erst Versuch dieser Art von Kolbe und Schmitt, (*Ann. d Chem. u. Pharm. Bd. 119. p. 251*), welche Kalium unte einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten und mit Koh lensäure gefüllten Glasglocke ausgebreitet liessen.

(*Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-nat. Classe LI. Bd. III. H. Jahrg. 1865, März. II. Abth. S. 244—246.*)

H. Ludwig.

Ueber neue lösliche Fermente.

Wenn in einer Rohrzuckerlösung Schimmelbildung eintritt, so findet bekanntlich eine Intervertirung (Modi ficirung) des Zuckers statt, eben so wenn Hefe oder nach Mitscherlich das von Hefe abfiltrirte Wasser mit Zucker lösung vermischt wird. Die Substanz, welche im Fal der Schimmelbildung als Ferment auftritt, hat A. Bécham (*Compt. rend. 59.*) zu isoliren versucht und sie mit dem Namen Zymase belegt. Dieselbe ähnelt in ihrer Wirkung derjenigen der Diastase auf Stärkemehl, aber sie macht keinen Stärkekleister flüssig und verwandelt ihn wede in Dextrin, noch in Zucker. Bei 60—70° wird ihre Fer mentationskraft völlig zerstört.

Dass die nicht grünen, aber sonst gefärbten Pflan zenbestandtheile die Rolle eines Ferments nach einer älteren Bemerkung Dumas' spielen können, führte Bé champ auf die Vergleichung der Schimmelbildungen mit dergleichen Pflanzenbestandtheilen und veranlasste ihn zu Versuchen, die Zymase auch in den letzteren aufzu suchen, um zu sehen, ob sie mit der in den Schimmel bildungen vorhandenen identisch oder nur analog sei Das Verfahren für die Isolirung der Zymase war das selbe, welches Payen und Persoz für die Gewinnung der Diastase empfohlen haben: Ausziehen mit Wasser, Fällen durch Alkohol, Lösung des mit Alkohol ausge waschenen Niederschlags in Wasser und Wiederfällung mit Alkohol. Um nachzuweisen, dass ein Pflanzenbestand theil, z. B. Blumenblätter, Zymase enthalte, zer quetscht man ihn, presst den Saft aus und setzt von die

sem die eine Hälfte zu einer Rohrzuckerlösung von bekanntem Gehalt, welche bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt, die andere kocht man auf und setzt sie zu einer ganz gleichen Rohrzuckerlösung. In beiden wird sogleich die Ablenkung im Polarisationsapparate ermittelt und dann lässt man beide (nach Zusatz von 2 Tropfen Kreosot zu jeder) stehen. Nach Verlauf von einigen Tagen bemerkt man, dass in der mit aufgekochtem Saft versetzten Zuckerlösung die Ablenkung constant bleibt, in der andern aber vermindert sie sich schnell und geht zuletzt nach links über.

Ein Saft aus den Blumenblättern von *Robinia viscosa* (10 C.C.) mit 20 Grm. Zucker und Wasser auf 100 C.C. Volum gebracht, zeigte in dem nicht gekochten Theil eine Verminderung der Drehung von 29,52° rechts, auf 28,8° r. in 24 Stunden, auf 4,8° links nach 20 Tagen. Der Saft aus den rothen Bracteen der *Bougainvillea spectabilis* vermindert unter gleichen Bedingungen wie vorher die Ablenkung von 14,7° r. auf 11,52° r. in 72 Stunden. Der Saft der Blumenblätter von *Papaver Rhoeas* reducirte die Ablenkung in 14 Tagen von 29,04° r. auf 9,8° r.

In der Vermuthung, dass die Früchte ebenfalls, wie die Blumenblätter, ein Ferment enthalten möchten, hat Béchamp mehrere derselben in dieser Hinsicht untersucht und ist nach vielem fruchtlosen Bemühen doch in den Früchten des weissen Maulbeerbaums auf das gesuchte Ferment gestossen. Dieses ist besonders merkwürdig, weil es gleichzeitig die Eigenschaften des Ferments der Blumenblätter und die der Diastase besitzt. Es modificirten 0,08 Grm. feuchtes Ferment die Lösung von 10 Grm. Rohrzucker von 14,7° r. Ablenkung in 36 Stunden 3,84° r. und in 6 Tagen auf 4,8° links. Von der Diastase unterscheidet sich das Maulbeerfrucht-Ferment durch viel grössere Langsamkeit in Bezug auf die Verwandlung der Stärke in Zucker. In Betreff dieser differirenden Eigenschaften schlägt Béchamp für das Maulbeerferment einen besonderen Namen vor und nennt es Morozymase. Da er aber auch bemerkt haben will, dass die Wirkung des Ferments aus den Blumenblättern und Bracteen viel langsamer sei, als die Zymase aus den Schimmelbildungen, so bezeichnet er die vorgenannte mit dem Namen Anthozymase.

Es giebt demnach dreierlei Zymase-Fermente, von denen Béchamp die Morozymase, auf die oben erwähnte

Art gewonnen, auf kleine Platten gestrichen und völlig an der Luft getrocknet, lange Zeit aufbewahrt hat, ohne dass sie ihre Wirkung verlor. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 95. 2 u. 3.*) *B.*

Ueber die calorischen Erscheinungen bei der Alkoholgährung.

Béchamp citirt bei Gelegenheit der Mittheilungen von Berthelot über diesen Gegenstand eine Stelle aus seinen Vorlesungen, durch welche er zu zeigen beabsichtigt, dass er schon früher durch Schlussfolgerungen zu der Ansicht geführt worden ist, dass sich bei der Gährung Wärme entwickeln muss. 9 Kilogrm. Zucker 36 Kilogrm. Wasser und 2250 Grm. Presshefe (ungefähr = 400 Grm. bei 100° getrocknet) waren in Gährung. Die Temperatur betrug zu Anfang 18°, die der umgebenden Luft 25°. 12 Stunden nachher beobachtete man mittelst eines sehr empfindlichen Maximum- und Minimum-Thermometers eine Temperatur von 33°, während die des Locals nur 25° betrug. Diese Entwickelung von Wärme ist nöthig und kann vorausgesehen werden; denn während des Lebens des Alkoholferments innerhalb der Zuckerlösung findet, wie während jeder normalen Existenz aller organisirten Wesen, eine chemische Reaction statt, welche sich durch das Auftreten von Zersetzungsproducten und durch eine entsprechende Wärmeentwickelung manifestirt. (*Compt. rend. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 31.*) *B.*

Ueber die Weingährung.

A. Béchamp hat im weiteren Verlauf seiner schon früher mitgetheilten Beobachtungen über die Weingährung seine Forschungen über den Ursprung der Fermente des Weins fortgesetzt. (*Compt. rend. 59.*)

Die Mittheilungen darüber verbreiten sich auch über die von Maumené in Zweifel gezogene Annahme Béchamps, dass die vorhandenen verschiedenen Ferment Theil haben an dem Bouquet des bei der Gährung entstehenden Products.

Zunächst also bestätigte Béchamp seine früheren Beobachtungen über die Anwesenheit verschieden gestalteter Fermente in abgegohrenem Wein, nämlich der sphärischen und elliptischen Körperchen und der lan-

ausgezogenen Individuen. Hierauf überzeugte er sich durch seine Versuche und Experimente, dass die Luft, um den Gährungsprocess einzuleiten, durchaus nicht erforderlich ist, wie Gay-Lussac behauptet, sondern dass die Trauben auf ihrer äusseren Oberfläche, ferner auf den Stielen und Kämmen die normalen Fermente mit sich führen, dass aber die Stiele, Kämme und trocknen Trauben accidentelle Fermente anderer Art tragen, die andere Organismen und möglicher Weise solche für die Weingährung unheilvolle entstehen lassen.

Dass in der That die Keime oder Fermente auf der reifen Beerenoberfläche sitzen, lässt sich leicht erkennen, wenn man von der letzteren die wachsartige Hülle abkratzt und unter dem Mikroskop beobachtet.

Es darf also bei der Weinbereitung unbeschadet des *regelmässigen* Beginns und Verlaufs der Gährung der Zutritt der Luft von Anfang bis zu Ende ganz abgesperrt werden, wenn es sich etwa zeigen sollte, dass von einem gewissen Zeitpuncte ab derselbe für den zu bildenden Wein gefährlich wird, und wenn etwa die nöthigen Fermentkeime aus der Luft erwartet werden müssten, weil die gebildeten Trauben sie nicht besassen. Aber dann läuft man Gefahr, ausser diesen Keimen auch noch andere in den Saft hinein zu bekommen, die zwar auch alkoholische Gährung veranlassen, weiterhin aber zu den unter den Krankheiten des Weins beschriebenen Erscheinungen führen.

Béchamp beharrt noch jetzt Maumené gegenüber darauf, dass die sich entwickelnden Organismen im filtrirten, unfiltrirten, und durch Thierkohle entfärbten Most derselben Traube ungleich sind und in Folge dessen Weine von verschiedenem Bouquet und Geschmack entstehen. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 95. 4.*) *B.*

Die Frage über die Assimilation des Stickstoffs

aus Ammoniaksalzen während der alkoholischen Gährung, welche von Millon gegen Pasteur verneint, von Duclaux dagegen bejaht war, hatte eine Erwiederung Millon's, welche die Sorgfalt von Duclaux bemängelte, hervorgerufen. Gegen diese Erwiederung tritt Duclaux von Neuem für seine früheren Angaben in die Schranken und sucht sie durch ein wieder-

holtes quantitatives Experiment zu rechtfertigen. (*Com rend. 59.*)

Duclaux hat neuerdings die Lücke in seinen fr heren Versuchen ausgefüllt, indem er den directen Ve bleib des Stickstoffs vom zerlegten Ammoniaksalz in d Albuminstoffen des Gährungsrückstandes nachgewiese Der Verlauf des Experimentes war folgender.

Es wurden 40 Grm. Candiszucker, 15 Grm. (= 2,5(trockne) frische Bierhefe, 1 Grm. weinsaures Ammonia und 500 Grm. Wasser in Gährung versetzt, so dass d entweichende Kohlensäure durch einen Kugelapparat m verdünnter Schwefelsäure passiren musste, etwa mit d Geschwindigkeit von 3 C.C. pro Minute.

Als die Flüssigkeit nach 7 Tagen abgegohren hatt destillirte man die verdünnte Schwefelsäure des Kug apparats mit Magnesia und bestimmte das in titrirt Schwefelsäure aufgefangene Destillat mit Kalkwasser au wobei sich ergab, dass die Schwefelsäure keine Sp Ammoniak aufgenommen hatte.

Von dem Ammoniakgehalt (0,282 Grm.) des ang wandten weinsauren Salzes fanden sich bei der Destillatic der abgegohrenen Flüssigkeit über Magnesia noch 0,0 Grm. unzersetzt vor, es waren also 0,198 Grm. $H^3N = 0,1($ Gramm Stickstoff verschwunden und diese waren in d übrigen Bestandtheilen des Gährungsrückstandes zu suche Zu diesem Zwecke analysirte Duclaux die Hefe wiede von welcher er vorher den Stickstoffgehalt ermittelt hat und weiterhin auch die in Lösung befindlichen Albumi stoffe. Die letzteren sind nicht direct abscheidbar, so dern man muss am besten die Flüssigkeit mit Ueber schuss von Magnesia eindampfen, den pechartigen Rück stand damit durchkneten und langsam Tage lang troc nen, dann bestimmt man den Stickstoff darin leicht.

Die Hefe, welche in obigem Versuche angewend worden, hatte einen Stickstoffgehalt vor der Gährun von 0,215 Grm., nachher von 0,148 Grm. Die Albumi stoffe enthielten 0,170 Grm. Stickstoff. Es ergab sic also als Summe des letzteren 0,318 Grm. Es hätten abe 0,215 + 0,106 = 0,321 Grm. erhalten werden solle Das Deficit ist sehr unbedeutend, und das Resultat be stätigt also die Behauptung Pasteur's und Duclaux's dass der grösste Theil des Stickstoffs aus dem weinsau ren Ammoniak zur Bildung von Eiweissstoffen assimili wurde. (*Journ. f. prakt. Chemie Bd. 95. 4.*) *B.*

Kupfer im Biere.

Fr. **Stolba** in Prag hat bei Gelegenheit von Versuchen über die Zusammensetzung der Prager Biere, die Beobachtung gemacht, dass die Asche einiger derselben mitunter sehr merkliche Quantitäten von Kupfer enthält. Dieses Vorhandensein von Kupfer erklärt sich leicht daraus, dass das Bier grösstentheils in kupfernen Braukesseln gebraut wird, welche der Würze eine bedeutende Oberfläche darbieten. Die sauer reagirende Würze löst das an der Oberfläche befindliche Kupferoxyd sehr leicht auf, und auf diese Weise gelangt das Kupfer ins Bier, in welchem es vielleicht als phosphorsaures Kupferoxyd vorkommen dürfte.

Um sich von dem Kupfergehalt eines Bieres zu überzeugen, braucht man nur 1000 Gran desselben in einer *Platin-* oder auch Porcellanschale einzudampfen und den *Rückstand* zu veraschen. In der Asche, deren Gewicht gewöhnlich 0,5 bis 0,6 Gran beträgt, lässt sich das Kupfer mit Leichtigkeit nachweisen. Am schnellsten und selbst in einer sehr geringen Quantität geschieht dies in folgender Weise:

Man nimmt einen etwa 3 Zoll langen und eben so breiten Streifen feinen Filtrirpapiers, taucht es in das Bier und lässt dieses über einer kleinen Weingeistflamme eintrocknen, taucht abermals in das Bier, lässt es wieder eintrocknen und wiederholt dies im Ganzen etwa 5 Mal. Schliesslich wickelt man den Papierstreifen um einen blanken Eisendraht und verbrennt ihn an demselben. Die erhaltene Asche wird mit ihrem halben Volumen reinen sublimirten Salmiaks innig gemengt, mit Wasser zu einem dicken Brei angemacht und dieser in den äussersten Saum der Spiritusflamme gebracht.

Man fasst nun den Brei ganz einfach, indem man das Ende eines dünnen biegsamen Eisendrathes zu einem etwa hanfkorngrossen Klümpchen zusammenrollt, und diesen in den Brei bringt. Die geringste Spur Kupfer verräth sich dadurch, dass die Flamme azurblau gefärbt wird.

Es ist jedoch nothwendig, sich zu überzeugen, dass sowohl das Papier, als auch der Salmiak kupferfrei ist; dies geschieht, indem man etwas von dem Papiere verascht und die Asche mit dem Salmiak gemengt in gleicher Art prüft; ferner ist es nöthig, dass die Dille der Weingeistlampe von verzinntem Eisenblech und nicht von Messing sei. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94. 2.*) *B.*

V. Literatur und Kritik.

Flora Europaea Algarum aquae dulcis et submarinae au tore Ludovico Rabenhorst. Sectio II. Algas phyc chromaceas complectens cum figuris Generum on nium xylographice impressis. Lipsiae, apud Eduar Kummer. 1865. gr. 8. 295 S. Text und 24 S Index.

Der Verfasser hat in diesem Werke die II. Classe der eur päischen Algen: *Phycochromophyceae*, zusammengestellt. Voran d Umschreibung der Classe, dann einen *Conspectus ordinum et fa liarum.*

Ordo I. *Cystiphorae*, die Familie der *Chroococcaceae.*

Ordo II. *Nematogenae* mit 5 Familien, als da sind: *Oscill toriaceae, Nostochaceae, Rivulariaceae, Scytonemaceae* und *Sira phoniaceae.*

Der *Conspectus generum* ist durch folgende Bilder erläute Die *Chroococcaceae* durch: *1. Chroococcus turgidus, virescens* u *macrococcus. 2. Gloeocapsa polydermatica. 3. Aphanocapsa par tina. 4. Microcystis olivacea. 5. Anacystis marginata. 6. Pol cystis (Microcystidis). 7. Clathrocystis aeruginosa. 8. Coelospha rium Kützingianum. 9. Polycoccus punctiformis. 10. Gomphospha ria aponina. 11. Merismopedia Kützingii. 12. Synechoccus aer ginosus, brunneolus et elongatus. 13. Glocothece confluens. 14. C cobyrsa rivularis. 15. Hamalococcus* und *16. Aphanothece micr scopica et prasina.*

Aus der II. Ordnung *Nematogenae* folgen die *Oscillariaceae* m den Abbildungen von *Vibrio, Spirillum, Spirochaeta, Leptothri Hypheothrix, Spirulina, Beggiatoa, Oscillaria, Phormidium, Chth noblastus, Lyngbya, Chamaesiphon, Hydrocoleum, Dasygloea, Sy ploca, Inactis, Entothrix* und *incertae sedis Agonium centrale.*

Die *Nostochaceae* zeigen die Abbildungen von: *Nostoc, Ho mosiphon, Anabaena, Spermosira, Nodularia, Cylindrospermum Sphaerozyga, Limnochlide* und *incertae sedis: Chaetococcus violaceu*

Die Familie der *Rivulariaceae* mit Abbildungen folgender G schlechter: *Gloiotrichia, Rivularia, Limnactis, Zonotrichia, Das actis, Inomeria, Capsosira, Merismyria, Mastrigothrix, Mastig nema, Amphithrix, Schizosiphon* und *Geocyclus.*

Die Familie der *Scytonemaceae* giebt folgende Bilder: *Dipl colon, Scytonema, Drilosiphon, Tolypothrix, Arthronema, Arthr siphon, Symphyosiphon, Porphyrosiphon, Schizothrix.*

Die letzte Familie der *Sirosiphoniaceae* wird bildlich dargestel durch die Gattungen: *Hopalosiphon, Mastigocladus, Fischera * Sirosiphon* und *incerta sedis Stigonema (clavatum).*

Wenn auch diese Bilder nur Xylographien sind, so ist doc die Einrichtung eine lobenswerthe, indem man jede europäisch

*) Die Gattung *Fischera* existirt schon lange unter den Phan rogamen und muss daher einen andern Namen erhalten.

Alge aus den vorgetragenen Familien mit Leichtigkeit vergleichen und die Gattung bestimmen kann.

Zur Bestimmung der Arten folgt dann eine synoptische Aufzählung mit den Diagnosen der verschiedenen Autoren von pag. 29 bis 291. Von pag. 292—295 sind noch als Addenda zum Einreihen in den Text nachgetragen: *Hypheothrix tenuissima Rabenh.*, *Spirulina versicolor Cohn*, *Oscillaria nigro-viridis Thw.*, *O. subuliformis Thw.* und *O. insignis Thw.*, ferner: *Hydrocoleum fusco-luteum Al. Braun*, *H. lacustre ejusd.*, *H. tinctorium ejusd.*, *H. oligotrichum Al. Br.*, *H. calcilegum ejusd.* Auch eine neue Gattung: *Trichormus Allmn* mit der Species *T. incurvus Allm.* wird als zweifelhaftes Genus aufgeführt. Als dem Verfasser unbekannt sind: *Sphaerozyga Brownei Thw.*, *Sph. Berkeleyana ejusd.* und *Spermosira Harveyana Thw.* anzuführen.

Für den Algenfreund kann dieses Werk bestens empfohlen werden, auch die neuesten Forschungen sind benutzt. Die lateinische Sprache hat jedenfalls den Vorzug durch die Präcision und Kürze und ohnedem kann der Inhalt von allen Europäern verstanden werden, das ist auch gewiss die Absicht des Verfassers.

Blankenburg, im October 1865. E. Hampe.

Flora von Soest. Bearbeitet von Professor K. Koppe und Seminarlehrer W. Fix. Als zweite Auflage der von Professor Koppe früher herausgegebenen Schrift: Standorte der in und um Soest wachsenden Pflanzen. Nasse'sche Verlagshandlung in Soest. 1865.

In dem vorliegenden Büchelchen ist das frühere Verzeichniss in grösserer Ausdehnung zu einer Flora von Soest umgearbeitet worden.

In der Vorrede geben die Verfasser Auskunft über Grenze und Bodenverhältnisse des Gebiets, welche von der Stadt Soest ausgehen. Im Süden erstreckt sich das Florengebiet bis zu dem Haarstranggebirge und den dort hinziehenden sogenannten Haarweg zu einer Höhe von circa 800 Fuss über der Nordsee; im Norden ist der Lauf der Ahse, welche in den Teichen des Dorfes Lohne entspringt, bis zu ihrer Einmündung in die Lippe bei Hamm als Entfernung angenommen und im Osten und Westen wurde die Begrenzung von einer Meile Weges nicht überall streng eingehalten, was besonders von dem Orte Welver gilt.

Das Florengebiet umfasst demnach ganz die durch ihre Fruchtbarkeit bekannten Soester Börden, die sogenannte Niederbörde im Norden bildet ein Flachland und die Oberbörde im Süden nach der Haar hin hat einen mehr hügeligen Charakter. Vorherrschend ist Lehm-, hin und wieder in Thonboden übergehend, und Sandboden fehlt ganz. Diese Gleichförmigkeit der Bodenverhältnisse ist auch in dem Vegetationscharakter der Gegend bemerkbar; doch finden sich auch Stellen, wo ausnahmsweise Pflanzen erscheinen, die in dem übrigen Gebiete nicht mehr oder doch sehr vereinzelt vorkommen.

Bei Opmünden, Enkesen und Seringhausen, wo der Kleiboden mit Kalk gemischt: *Anemone ranunculoides*, *Adonis aestivalis*, *Corydalis cava* und *C. bulbosa*, *Fumaria Vaillantii*, *Alyssum calycinum*, *Viola hirta*, *Polygala comosa*, *Saponaria Vaccaria*, *Alsine tenuifolia*, *Malva Alcea*, *Geranium columbinum*, *Astragalus glycyphyllos*,

Medicago falcata, Caucalis daucoides, Campanula rapunculoide Linaria spuria, Melampyrum arvense, Stachys annua, Scilla bifolia Gagea lutea, Allium ursinum, Melica uniflora, Triticum caninum etc Im Gebüsche bei Müllingen: *Actaea spicata, Orobus tuberosa, Ge nista anglica, Asperula odorata, Erica Tetralix, Cynanchum vince toxicum, Cephalanthera ensifolia* etc. Bei Hüttingen, Ampen: *Nym phaea alba, Nuphar lutea;* Salzspring und Paradies: *Apium gra veolens, Aster Tripolium, Cineraria palustris, Juncus Gerardi, Scir pus Tabernaemontanus, Festuca loliacea,* und bei Lohne: *Hippuri vulgaris.* Im Walde bei Welver und in den Sumpfwiesen: *Ac nitum Lycoctonum, Phyteuma nigrum, Lysimachia nemorum, Gym nadenia conopsea, Epipactis palustris, Carex riparia.* An den Dän men der Eisenbahn: *Lychnis viscaria, Dianthus Armeria* und *I prolifer, Farsetia incana, Helichrysum arenarium, Artemisia cam pestris, Cirsium bulbosum* etc. Orobanchen finde ich keine auf geführt und Orchideen sind nur in sehr wenigen Gattungen un Arten vertreten.

Unter den im Ganzen aufgeführten 410 Pflanzengattungen m ihren 871 Arten finden sich wohl $^1/_3$ Cultur- und Gartengewächse eingeschleppte und verwilderte Pflanzen, so dass die wirklich wi den Pflanzen sehr zusammenschmelzen.

Von pag. 1—88 sind die Pflanzengattungen nach theilweis analytischer Methode vom Seminarlehrer Fix beschrieben und nac dem System von Linné, wie es in dem Taschenbuch der deut schen und Schweizer Flora von Koch befindlich, zusammengestel. Die Beschreibungen sind im Allgemeinen dem Zwecke des Büchel chens entsprechend, und obschon sie meistens den Koch'schen Dia gnosen entnommen, so entsprechen sie doch nicht immer denselbe Bei den entsprechenden Pflanzengattungen sind in den verschiede nen Classen auch mehrere dahin gehörige Familien nach ihre Kennzeichen beschrieben, wie: Cyperaceen, Gramineen, Asperi folien, Solaneen, Umbelliferen, Liliaceen, Juncaceen, Sileneen, Al sineen, Pomaceen, Amygdaleen, Ranunculaceen, Papaveraceen, La biaten, Cruciferen, Leguminosen, Compositen, Orchideen, Amenta ceen, Coniferen und Filices (Acotylen).

Die eigentliche Florula folgt nun in einer Zusammenstellung nach dem natürlichen System, wie es in Koch's Taschenbuch enthalten, geordnet; mit den Namen der Familien, der Gattungen und der Arten versehen, letztere noch mit sehr kurzen, kaum aus reichenden Diagnosen. Bemerkt sind auch Ausdauer, Blüthezeit Fundorte und ob sie wild, verwildert, Garten- oder Culturpflanze ist.

Den Schluss macht ein lateinisches und deutsches Register der Gattungsnamen.

Im Allgemeinen hat das Werkchen für die Umgebung der Stadt Soest zum Gebrauche in der Schulanstalt, wo der Lehrer immer nachhelfen kann, einen nicht zu verkennenden Werth, aber störend wird es immerhin, besonders bei den Pflanzenarten, blei ben, dass die Verf. alle Autoren, welche die Pflanzen benannt haben, ignorirten.

Format und sonstige Ausstattung ist zweckmässig.

Dr. Löhr.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXV. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Theorie der Hefebildung;

von

Ernst Hallier.

Die grosse Bedeutung, welche die Gährung und Hefebildung für Chemie und Technik, für Pharmacie und Medicin erlangt hat, rechtfertigt gewiss allein eine ausführliche Mittheilung über die Form und Entstehung der verschiedenen Hefenarten. Dazu kommt noch, dass es bisher an einem vollständigen Zusammenhang der Erscheinungen bei der Hefebildung deshalb mangelte, weil es für keinen einzigen Schimmelpilz eine vollständige Entwickelungsgeschichte gab. Eine solche liegt nun vor bei einem der gemeinsten aller Schimmelpilze, dem *Penicillium crustaceum Fr.*

Ich habe in einer Herrn Prof. v. Schlechtendal für die botanische Zeitung übergebenen Arbeit eine genaue Schilderung der Entwickelungsgeschichte jenes Pilzes gegeben, muss mich daher hier auf jene Arbeit berufen. Eine kurze Angabe des Entwickelungsganges ist aber höchst nothwendig, weil ohne eine solche die Hefebildung ganz unklar bleiben muss. Obgleich die meisten Hefebildungen in Bezug auf ihre Natur und ihren Ursprung schon bei mehren Pilzen verfolgt worden sind, hebe ich doch auch hier nur das *Penicillium* als Beispiel hervor, weil bei ihm die ganze Reihe vollständig ist, also eine Norm gewährt für künftige Bezugnahmen. Die Pinsel-

konidien bringen bei normaler Keimung einen Schlauch hervor, welcher mehrzellig wird, sich an beliebigen Stellen der Zelle durch Aussackungen verzweigt und an den Enden des Hauptfadens und der Zweige Aeste bildet, welche nicht an beliebigen Stellen, sondern an den oberen Enden der Zellen, dicht unter der Scheidewand, hervorbrechen, ebenfalls aus Aussackungen des Primordialschlauchs entstehend. Diese Aeste stehen meist abwechselnd. Ihre Endzelle verbreitet sich keilförmig zu einem Pinselträger, welcher in der Regel 3, seltener 1 —4 oder mehre spindelförmige, stark lichtbrechende Zellen, die Kettenträger, an seinem oberen, breiteren Ende hervorschiebt. An jedem Kettenträger schnürt sich eine Kette kugeliger (in manchen Flüssigkeiten länglicher) Konidien ab, welche die nämliche Pflanze hervorbringen, sofern die Bedingungen die nämlichen bleiben. Alle Zellen sind anfangs mit Plasmakernen erfüllt, welche entweder schon in der Zelle, oder doch, sobald sie in Freiheit gelangen, die Vacuolen und Zellen verlassend, in schwärmender Bewegung sind. Diese winzigen Schwärmer, von denen ich nachgewiesen habe, dass sie wirklich die Zellen verlassen können, ohne die Zellwand zu verletzen *), und dass sie in dünnflüssigen Medien durch Platzen der Sporen ins Ungeheure vermehrt werden, wurden bis in die neueste Zeit hinauf für Vibrionen **), Bacterien, Proteïnsplitter, Proteïndetritus u. s. w. erklärt. All diese Worte verstecken nur die Unkenntniss des Ursprungs dieser Körper. Ihre Entwickelung zu langen gegliederten Fäden (*Leptothrix*), das Zerfallen dieser Fäden in gährungsfähigen Flüssigkeiten, die Entstehung der gemeinen oder Leptothrix-Hefe aus den Schwärmern und Gliedern der *Leptothrix* habe ich schon zu Anfang des Jah

*) Jenaische Zeitschrift, II. 2. 1865. p. 231 ff.: Die Natur des Favus-Pilzes und sein Verhältniss zu *Penicillium glaucum auct.*

**) A. de Bary: Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Pilze. Frankfurt a. M. 1864. p. 51.

res 1865 genau genug geschildert *). Das Wesentliche dabei ist, dass die Schwärmer und Glieder, bevor sie sich abzuschnüren fortfahren, ihren Umfang bedeutend vergrössern und zuletzt in einem hellen Lumen einen oder bei beginnender Theilung zwei glänzende Kerne zeigen. Die Abschnürung ist im Wesentlichen dieselbe wie beim Leptothrix-Faden. Diese gemeinste aller Hefesorten ist bis in die neueste Zeit mit der Torula-Hefe identificirt oder verwechselt worden **). Diese entsteht durch etwas seitliche Sprossung der Konidien. Die Individuen bilden hier kleine, zierlich verästelte Büsche (*Hormiscium*), deren Glieder an der Ursprungsstelle verjüngt sind. Die Leptothrix-Hefe zeigt aber nie mehr als höchstens drei Glieder im Zusammenhange und niemals sind die Zellen an einem Ende verjüngt, sondern bei *Penicillium* stets fast kreisrund. Beide Hefesorten sind also ihrem Ursprunge nach durchaus verschieden; auch kommt, obgleich ähnliche Bedingungen beide Formen hervorrufen, die Torula-Form keineswegs immer neben der Leptothrix-Hefe vor, sondern nur dann, wenn der Boden zu flüssig ist, um die Keimung der Konidien zu gestatten. Viele Pilze bringen Aehnliches hervor und es ist keineswegs Gährung im strengsten Sinne des Wortes nöthig. Bei jeder Zersetzung von flüssiger Materie kommen Hefebildungen vor. Der Fall, den De Bary (a. a. O. p. 49, Note) für *Exoascus Pruni Fuckel* anführt, ist offenbar eine solche Torula-Bildung und nicht die Keimung des Pilzes. Für diese muss es eines andern, noch unbekannten Mutterbodens bedürfen.

Wir haben also nun eine Schimmelform, eine Leptothrix-Form, eine Leptothrix-Hefe und eine Torula-Hefe von *Penicillium* kennen gelernt. Eine dritte, von den beiden genannten ganz verschiedene Hefe erhält man

*) Botan. Zeitung, 1865. No. 18.: Ueber *Leptothrix buccalis*. — Vergl. auch: Botan. Zeitung, 1865. No. 30, 38, 39: Betrachtungen über *Leptothrix* und Hefe.

**) So auch bei De Bary a. a. O. p. 50 ff.

durch Aussaat von Pinselkonidien auf fette Oele. Man ahnte längst, dass bei dem Ranzigwerden des Oeles eine Art von Gährung die Ursache sei. Säet man nun die Konidien z. B. auf Mohnöl, so setzen sie einfach den Process der Kettenbildung fort, sie bilden also sehr lange Ketten von Konidien, welche demnach sich nicht durch seitliche Sprossung, wie die Torula-Hefe, sondern durch Abschnürung, wie die Leptothrix-Hefe, vermehren. Trotzdem hat diese Konidien-Hefe mit der Leptothrix-Hefe fast gar keine Aehnlichkeit, wie auch ihr ganz verschiedener Ursprung denken lässt. Die Konidien strecken sich etwas in die Länge und werden etwas kleiner, haben aber sonst ganz die Beschaffenheit gewöhnlicher Pinsel-Konidien, d. h. sie sind dunkel, glänzend und haben deutlichen dunkeln Inhalt *).

Auch über die vierte und merkwürdigste Hefeform war bisher das grösste Dunkel verbreitet. Pasteur hat schon gezeigt, dass bei dem Sauerwerden der Milch eine ganz eigenthümliche Hefebildung vorkomme. Diese Hefe, die ich aus gleich auszuführenden Gründen Gliederhefe nenne, besteht aus abgerundet viereckigen, hellen, schaf doppelt begrenzten Zellen mit zahlreichen ziemlich kleinen Plasmakernen. H. Hoffmann zeigt in seiner neuesten Arbeit, wie aus dieser bei der Milchsäuregährung auftretenden Hefe stets Mucorineen hervorgehen, eine Beobachtung, die ich schon bei Gelegenheit der Favus-Arbeit **) vor zwei Jahren mit zahlreichen andern Thatsachen combinirt und in ihrem Zusammenhange erkannt hatte. Ich hielt indessen die Veröffentlichung damals und auch später zurück, weil ich keinen vollständigen Entwickelungsgang nachweisen konnte. Hoffmann operirt mit einem Material, welches nicht geeignet ist, einen klaren Ueberblick über den ganzen Zusammenhang zu

*) Eine genaue Beschreibung dieser Hefebildung ist schon am 18. November 1865 an die Redaction der botanischen Zeitung abgegangen.

**) Vergl. Jenaische Zeitschrift, II. 2. p. 237.

geben, denn die sogenannte Trockenhefe enthält, wie jede käufliche Hefe, Gemische von Elementen verschiedener Pilze. Trotzdem ist mir das kahle Resultat, dass die Trockenhefe, welche unter Verhältnissen entsteht, wo die Bildung von Milchsäure nicht ausgeschlossen sein kann, stets Mucorineen hervorbringt, höchst wichtig und interessant erschienen als ein Beleg für meine Entwickelungsgeschichte des Penicillium, welcher von meinen Untersuchungen ganz unabhängig ist. Milch, Brod und Hefe im käuflichen Zustande sind für eine vollständige Aufhellung fast ganz unbrauchbar. Ein einziges Mal gelang es mir, auf der Milch eine Entwickelung des Penicillium zu beobachten, welche von der Normalform wesentlich abweicht.

Für gewöhnlich bildet sich auf der Milch nach Aussaat von Penicillium-Sporen nur Gliederhefe und überhaupt gar kein normal fructificirender Pilz. Die Hefe entsteht folgendermaassen. Anfangs sieht man einzelne Sporen und Glieder des Penicillium ihre Schwärmer entlassen. Es entsteht Leptothrix und Leptothrix-Hefe. Sehr bald aber verschwinden diese Hefezellen wieder, sie schwellen sehr stark an und schnüren durch etwas seitliche Sprossung Gliederhefe ab. Dieser Process ist aber höchst untergeordnet. Die grosse Masse der Gliederhefe entsteht aus den gleichzeitig keimenden Penicillium-Konidien. Schon die Keimung ist sehr abweichend. Die Konidien quellen um das 3 — 6fache auf, ziehen sich etwas in die Länge und treiben den Keimschlauch meist etwas seitlich hervor. Dieser bildet nur eine einzige vegetative Zelle aus, an der sich sofort immer kürzer werdende, zuletzt fast kugelige Glieder abschnüren. Hier ist also ein ähnlicher Vegetationsprocess wie bei *Achorion*, nur dass die Starrheit der Gliederpflanze in diametralem Gegensatz steht zu der knorrigen Beschaffenheit des *Achorion Schönleini*. An trocknen Stellen, besonders an der Oberfläche der Milch, verästelt und verzweigt sich die Gliederpflanze ganz ähnlich wie *Penicillium*, aber auf

2. Das *Penicillium crustaceum Fr.* durchläuft eine Generationswechsel, in welchem man drei Hauptstufe unterscheiden muss: 1) Konidienpflanze oder Pinselpflanz 2) Gliederpflanze, 3) Sporangienpflanze (*Ascophora*).

3. *Penicillium* und *Ascophora* sind nicht verschi dene Gattungen, sondern zwei der eben genannten St fen und zwar die Hauptformen. Vielleicht gehört d *Achorion* der Gliederpflanze an.

4. Es giebt keinen absoluten Unterschied zwische Hefeboden und Schimmelboden, denn auch der Schimm zersetzt seinen Boden. Die Begriffe: Gährung und Hef bildung decken sich nicht absolut, denn Hefebildung kan in schwachem Grade auch statt finden, wo sich chemisc keine Gährung nachweisen lässt.

5. Das *Penicillium crustaceum Fr.* zeigt folgende V getationsreihen:

1) Schimmelreihe. Pinselpflanze. Standort bekann
2) Achorionreihe. In der Oberhaut des Mensche und mancher Thiere. Wahrscheinlich gehört d Gliederpflanze in diese Reihe, welche auf milc säurehaltigem Boden entsteht oder doch durch ih begünstigt wird.
3) Gliederhefe. Entsteht aus Sporen (Pinselkonidien Leptothrix und Leptothrix-Hefe durch Keimun Diese bringt die Gliederpflanze hervor mit de Konidien ähnlichen Gliedern, welche den Abschn rungsprocess, sobald sie frei sind, fortsetzen.
4) Asken- oder Sporangium-Pflanze. Entsteht durc Copulation der Gliederpflanzen.
5) Leptothrix-Reihe. Entsteht aus den Plasmake nen (Schwärmern) durch Kettenbildung.
6) Leptothrix-Hefe. Entsteht aus Leptothrix-Schwä mern und -Gliedern bei der geistigen Gährung.
7) Konidien-Hefe. Entsteht aus Pinselkonidien ke tenweis auf fetten Oelen.
8) Torula-Reihe (*Hormiscium*) entsteht durch Spro sung der Pinselkonidien bei der geistigen Gährun

Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren.

I. Ueber die Essigsäure;

von

A. Geuther.

(Fortsetzung und Schluss von Bd. CLXXV. pag. 50.)

Das

Aethylen-di-methylencarbonsaure Methylen

(Aethyl-di-acetsaures Methyl)

entsteht auf ganz analoge Weise wie das Aethylensalz unter Anwendung von Jodwasserstoff-Methylen (Jodmethyl). Die Verbindung ist farblos und von etwas ätherischem Geruch, sie siedet bei 186°,8 corr. und hat das specifische Gewicht = 1,009 bei + 6°. Mit Eisenchloridlösung in der nämlichen Weise, wie das Aethylensalz behandelt, bewirkt das Methylensalz ebenfalls eine blaue Färbung der Flüssigkeit, aber ganz rasch und so prächtig, wie Kupferoxyd-Ammoniak.

0,252 Grm. lieferten bei der Verbrennung: 0,5398 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1472 Grm. = 58,4 Proc. Kohlenstoff und 0,1934 Grm. Wasser, entspr. 0,02149 Gramm = 8,5 Proc. Wasserstoff.

Die Formel ist demnach:

$$\left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO, CH^3. \end{matrix}$$

		ber.	gef.
C^7	=	58,4	58,4
H^{12}	=	8,3	8,5
O^6	=	33,3	—
		100,0.	

Die Zusammensetzung der beiden eben betrachteten Aetherarten unserer Säure, die neben etwas der entsprechenden essigsauren Aetherarten und Jodnatrium die alleinigen aus dem Natronsalz entstehenden Umsetzungsproducte sind, können rückwärts als ein Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung der Natronverbindung gelten.

lische Reaction zeigt. Wird ein Krystall der Verbindung auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier gelegt, so bläut er dasselbe.

Die in Wasser lösliche krystallisirbare Verbindung ist in reinem Zustande geruchlos (nur wenn sie etwas gefärbt ist, zeigt sie einen eigenthümlichen an gebrannte Cichorien erinnernden Geruch), löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus unverändert, sie schmilzt bei 90° und sublimirt allmälig schon bei 100° in Form langer verfilzter Nadeln.

Die Analyse führt zur Formel: $C^6H^{11}NO^4$.

0,22995 Grm. lieferten 0,4638 Grm. Kohlenstoff, entspr. 0,1265 Grm. = 55,1 Proc. Kohlenstoff und 0,174 Gramm Wasser, entspr. 0,01933 Grm. = 8,4 Proc. Wasserstoff.

0,225 Grm. gaben 23,5 C.C. Stickgas bei 24° und 75[illegible] Millimeter Barometerstand, was 0,02089 Grm. = 11,7 Proc. Stickstoff entspricht.

		berechnet	gefunden
C^6	=	55,8	55,1
H^{11}	=	8,5	8,4
N	=	10,9	11,7
O^4	=	24,8	—
		100,0.	

Die Abweichung der gefundenen von den berechneten Werthen deutet noch auf eine geringe Verunreinigung unserer Substanz durch einen kohlenstoffärmeren und stickstoffreicheren Körper hin, von welcher sie, ihrer leichten Löslichkeit halber, wohl schwer zu reinigen sein wird. Eine andere Formel, als die ihr gegebene, lässt sich nicht aufstellen. Diese Verbindung kann betrachtet werden als Aethylen-di-methylencarbon-Ammoniak (Amid der Aethyl-di-acetsäure) =

$$= \left.\begin{matrix} CH^2, CO^2 \\ CH^2, CO^2 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} H^3N$$

Um dies festzustellen, werden weitere Untersuchungen noch nöthig sein.

Die Verwandlung des Aethylen-di-methylencarbonsauren Aethylens durch Ammoniak in diese beiden stickstoffhaltigen Verbindungen, die sich ihrer Zusammensetzung nach nur durch die Gruppe C^2H^4 unterscheiden, lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + H^3N = \left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}H^3N, C^2H^4 + 2HO$$

$$\left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + H^3N = \left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}H^3N + C^2H^4\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$$

Die andern Zersetzungsproducte sind, wie man sieht, Alkohol und Wasser.

In welchem Zusammenhange diese beiden stickstoffhaltigen Verbindungen unter sich stehen, so wie namentlich die Frage, ob die eine in die andere verwandelt werden kann, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Vorkommen der Aethylen-di-methylencarbonsäure im Organismus.

Herr Prof. Gerhardt bemerkte, als er den Harn eines Diabetikers seiner Klinik untersuchte, dass derselbe auf Zusatz von Eisenchlorid eine eigenthümliche dunkelbraunrothe, ins Violett oder Dunkelkirschrothe sich hinüberziehende Färbung gab, die wesentlich von der rein braunrothen der Essigsäure abwich. Als mir dieselbe gezeigt wurde, fiel mir die grosse Aehnlichkeit derselben mit der Färbung auf, welche Eisenchlorid mit den durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther entstandenen Producten hervorbringt. Es war vorläufig ein Zusammenhang zwischen beiden Beobachtungen nicht zu ersehen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Gerhardt untersuchte hierauf mein damaliger Assistent, Herr Dr. Alsberg, dieses Diabetikers Harn, welcher ebensowohl, als der Athem des Kranken, einen eigenthümlich geistigen, an frisches Brod erinnernden Geruch besass, vor-

züglich auch, um die von Petters und Kaulich*) g
machten Angaben über das Vorkommen von Aceton i
solchem Harne zu prüfen, event. zu bestätigen. Sei
Angaben darüber lauten: „Der zur Untersuchung übe
gebene Harn war hellgelb gefärbt, reagirte schwach sau
und besass einen eigenthümlichen, an frisches Brod e
innernden Geruch. Zur Gewinnung des diesen Geru
bedingenden Körpers wurde von circa 45 Liter des Har
das Flüchtigere abdestillirt, und zwar jedesmal von d
in 24 Stunden gelassenen Menge. Da das erhaltene D
stillat (von Ammoniak) alkalisch reagirte, so wurde
mit Schwefelsäure übersättigt und wiederholt so lang
rectificirt, als noch ölig fliessende Streifen sich zeigte
Die so erhaltene Flüssigkeit roch ziemlich stark nac
frischem Brode, zugleich aber auch ätherisch. Sie wurd
mit concentrirter Chlorcalciumlösung versetzt, um zu sehe
ob diese etwas abscheiden würde, was indessen nicht de
Fall war, worauf sie aus dem Wasserbade destillirt un
das Uebergegangene wiederholt der gleichen Behandlun
unterworfen wurde. Die rückständige Chlorcalciumlösun
besass in hohem Grade den Geruch nach frischem Brod
und zugleich den nach Fuselöl. Sie wurde über freie
Feuer destillirt und das Destillat mit Aether geschüttel
welcher nach dem Verdunsten neben Wasser wenig
Tröpfchen einer fuselig riechenden Flüssigkeit hinte
liess."

„Die aus dem Wasserbade übergegangene Flüssig
keit, von der nur wenige Gramme erhalten wurden, wa
leicht beweglich und roch angenehm ätherisch, ähnlich
dem Ameisensäureäther und dem Aceton. Um Aufschlus
darüber zu erhalten, ob sie eine zusammengesetzte Aethe
art sei, wurde ein Theil mit Wasser und Kalkhydra
längere Zeit im verschlossenen Rohre auf 120° erhitzt
ohne dass indessen ein Kalksalz entstanden wäre. E
war also keine Aetherart vorhanden. Die Hauptmeng

*) Prager Vierteljahrsschrift, 1855.

wurde nun mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei sich zeigte, dass etwas Chlorcalcium gelöst war. Der grössere Theil siedete bei 58°,5, gegen das Ende der Destillation stieg das Thermometer bis auf 80°.

0,23925 Grm. der bei 58°,5 siedenden Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5275 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,14386 Grm. = 60,1 Proc. Kohlenstoff und 0,22925 Grm. Wasser, entspr. 0,02547 Grm. = 10,6 Proc. Wasserstoff.

Nachdem die Substanz mit Chlorcalcium nochmals längere Zeit zusammengestanden hatte, siedete sie bei einer erneuten Rectification grösstentheils bei 57° — 58°, und diese Portion lieferte bei der Analyse die folgenden *Zahlen*:

0,1735 Grm. gaben 0,386 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,10527 Grm. = 60,7 Proc. Kohlenstoff und 0,167 Grm. Wasser, entspr. 0,01856 Grm. = 10,7 Proc. Wasserstoff.

Das bei + 56° siedende Aceton verlangt: 62,4 Proc. Kohlenstoff und 10,3 Proc. Wasserstoff; der Alkohol: 52,2 Proc. Kohlenstoff und 13,0 Proc. Wasserstoff, wonach also die Substanz Aceton, gemengt noch mit etwas Alkohol sein würde. Als solches wurde sie ferner erkannt dadurch, dass sie sowohl mit alkalischem sauren schwefligsauren Ammoniak die von Städeler beschriebenen Krystalle lieferte, so wie, dass sie nach dem Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuss salpetersaures Silberoxyd reducirte.

Aus der Athmungsflüssigkeit (die in einer mit Eis umgebenen Glasflasche gesammelt worden war) des Kranken, welche gleichfalls schwach nach Brod roch, konnte weder Aceton, noch der den Geruch bedingende Körper abgeschieden werden."

Kurze Zeit nach dieser Untersuchung lehrte mich das fortgesetzte Studium des äthylen-di-methylencarbonsauren Natrons (äthyl-di-acetsauren Natrons), so wie das

der Säure, die oben beschriebene Zersetzung beider
Kohlensäure, Alkohol und Aceton, und nun war ein Z
sammenhang gefunden nicht bloss für die gleiche Re
tion, welche jener Harn und unsere Säure zeigten, so
dern auch für das Auftreten von Aceton und Alkohol
diesem Harn, ein Zusammenhang, welcher wohl zu de
Schluss berechtigt, dass diese beiden letzteren Subst
zen Zersetzungsproducte vorher vorhandener Aethylen-d
methylencarbonsäure waren. Dass auch der Harn „not
rischer Säufer", wie Herr Prof. Gerhardt gleichfal
gefunden hat*), die gleiche Reaction mit Eisenchlori
giebt, scheint mir ein bedeutsamer Fingerzeig für d
chemischen Vorgänge hier zu sein, da die Aethylen-d
methylencarbonsäure als ein einfaches, dem Alkohol nah
stehendes Oxydationsproduct desselben aufgefasst we
den kann.

$$3\,C^2H^6O^2 + 8\,O = C^6H^{10}O^6 + 8\,HO.$$

Dehydracetsäure.

Es ist oben bei der Darstellungsweise der Aethyle
di-methylencarbonsäure aus dem Natronsalz durch Beha
deln desselben mit Chlorwasserstoffgas sowohl, als durc
Erhitzen desselben für sich im Kohlensäurestrom erwäh
worden, dass neben ihr noch eine höher, gegen 260° si
dende feste krystallisirbare Säure entsteht. Zu ihre
Darstellung benutzt man den zweiten Weg, indem ma
den, nach dem Erhitzen des Natronsalzes im Kohle
säurestrom im Rohre bleibenden bräunlich zusammen
gesinterten und viel kohlensaures Natron enthaltende
Rückstand in Wasser löst und zunächst durch Schüttel
dieser Lösung mit Aether einen Theil des Farbstoffe
entfernt. Sodann versetzt man vorsichtig mit Salzsäu
oder Essigsäure im Ueberschuss, wobei eine Aussche
dung von Krystallen statt findet. Man schüttelt wiede
holt mit Aether, der diese sammt dem grössten The

*) Wiener medicin. Presse, 1865, No. 28.

der färbenden Harze (nur ein Theil bleibt als in Aether unlöslich zurück) löst und nach seinem Verdunsten als eine in der Wärme flüssige, in der Kälte krystallisirende Masse zurücklässt. Zur Reinigung verfährt man entweder so, dass man die Säure mit siedendem Wasser auszieht, wobei der grösste Theil des braunen Harzes ungelöst bleibt und durch Filtriren getrennt werden kann, oder dass man sie der Destillation unterwirft. Es muss jede dieser Operationen mehrmals wiederholt werden, ehe die Säure weiss oder doch wenigstens hellgelb vom Ansehen wird. Ist sie schon in einem etwas reineren Zustande auf eine dieser Weisen erhalten, so kann sie auch durch vorsichtige, recht langsam ausgeführte Sublimation ohne grossen Verlust gereinigt werden.

Die Analysen verschiedener Portionen Säure haben für dieselbe das in der Formel: $C^2H^2O^2$ wiedergegebene Mischungsverhältniss ihrer Bestandtheile und die Analyse ihrer Salze das durch die Formel: $C^8H^8O^8$ ausgedrückte Mischungsgewicht derselben ergeben.

I. Analyse der aus Wasser wiederholt krystallisirten Säure.

0,2145 Grm. gaben 0,449 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,12245 Grm. = 57,1 Proc. Kohlenstoff und 0,0965 Grm. Wasser, entspr. 0,010722 Grm. = 5,0 Proc. Wasserstoff.

II. Analyse der destillirten reinen Säure.

0,19825 Grm. gaben 0,416 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,11346 Grm. = 57,2 Proc. und 0,088 Grm. Wasser, entspr. 0,009778 Grm. = 4,9 Proc. Wasserstoff.

III. Analyse der sublimirten Säure.

0,24055 Grm. gaben 0,4945 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,134864 Grm. = 56,1 Procent Kohlenstoff und 0,1055 Grm. Wasser, entspr. 0,011722 Grm. = 4,9 Proc. Wasserstoff.

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
C^8	=	57,1	57,1	57,2	56,1
H^8	=	4,8	5,0	4,9	4,9
O^8	=	38,1	—	—	—
		100,0.			

Ich gebe dieser Säure, da ich bis jetzt nichts sic über ihre Constitution anzugeben vermag, vorläufig Namen: Dehydracetsäure, in Erwägung nämlich, d das Mischungsgewichtsverhältniss ihrer Bestandtheile, glichen mit dem in der Essigsäure gleich ist diesem, niger Wasser: $C^2H^2O^2 = C^2H^4O^4 - 2\,HO$.

Die Dehydracetsäure krytallisirt aus heisser w seriger Lösung oder beim Sublimiren in nadel- oder ta förmigen, dem rhombischen System angehörenden K stallen. Sie schmilzt bei 108°,5 — 109° und beginnt dieser Temperatur schon sich zu verflüchtigen, ihre Däm kratzen. Ihr Siedepunct liegt bei 269°,6 corr. In k tem Wasser ist sie wenig löslich, etwa 1000 Th. Was von 6° lösen 1 Th. Säure, in heissem Wasser löst sich dagegen reichlich. Ebenfalls schwer löslich ist in kaltem Alkohol, heisser dagegen löst sie in beträc licherer Menge als Wasser. In Aether löst sie sich leic Ihre Lösungen reagiren sauer.

Zur Bestimmung ihres Mischungsgewichtes wu das Barytsalz benutzt. Die Säure löst sich in Ba wasser leicht auf; sorgt man dafür, dass kein Ueb schuss von letzterem da ist, sondern die Flüssigkeit n tral reagirt oder eben noch sauer reagirt, so erhält n nach dem Verdunsten über Schwefelsäure rhombische feln des reinen Barytsalzes. Kocht man die Flüssigk aber, so tritt langsame Zersetzung unter Bräunung u Abscheidung von kohlensaurem Baryt ein.

0,6165 Grm. dieses über Schwefelsäure getrockne Barytsalzes verloren beim Erhitzen bis auf 100° nur Milligramm, beim Erhitzen bis 150° dagegen noch 0,04

Gramm Wasser, was in Summa 7,3 Proc. entspricht. Diese Menge Salz wurde darnach wieder in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschuss versetzt, der erhaltene schwefelsaure Baryt wog: 0,28115 Grm., was 0,18462 Grm. = 30,0 Proc. Baryt entspricht.

0,2789 des über Schwefelsäure getrockneten Barytsalzes gaben 0,3628 Grm. Kohlensäure, beim Baryt blieben 0,0240 Grm., also in Summa 0,3868 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,10549 Grm. = 37,8 Proc. Kohlenstoff und 0,08825 Grm. Wasser, entspr. 0,009805 Grm. = 3,5 Procent Wasserstoff.

Demnach hat das Barytsalz die Zusammensetzung: $BaO, C^8H^7O^7 + 2\,HO$; es verliert sein Krystallwasser erst beim Erhitzen bis 150°.

		berechnet	gefunden
C^8	=	37,8	37,8
H^9	=	3,6	3,5
O^9	=	28,4	—
BaO	=	30,2	30,0
		100,0.	

Das dehydracetsaure Natron wird erhalten, wenn man eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron mit der Säure neutralisirt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es sind lange, im Wasser leicht lösliche Nadeln, welchen die Formel: $NaO, C^8H^7O^7 + 4\,HO$ zukommt.

1,2185 Grm. desselben verloren beim Erhitzen auf 150° 0,193 Grm. Wasser = 15,8 Proc. Die Formel verlangt: 15,9.

Der dehydracetsaure Kalk entsteht beim Neutralisiren der Säure mit Kalkhydrat (einen Ueberschuss des letzteren entfernt man nach dem Filtriren durch Kohlensäure). Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure dicke rhombische Säulen aus. Die Zusammensetzung des bei 150° getrockneten Salzes ist: $CaO, C^8H^7O^7$.

0,2665 Grm. desselben wurden mit oxalsaurem Am-

moniak gefällt und so nach dem Filtriren und Glühen über dem Gebläse erhalten 0,0399 Grm. = 15,0 Proc. Kalk, genau so viel, als die Formel verlangt.

Eine Lösung des dehydracetsauren Baryts giebt:

mit essigsaurem Zinkoxyd einen krystallinischen, aus rhombischen Säulen bestehenden, weissen, in siedendem Wasser schwer löslichen Niederschlag;

mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, der sich beim Kochen in hellviolette Krystalle, zu Büscheln vereinigte Nadeln verwandelt;

mit salpetersaurem Silberoxyd, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, nach kurzer Zeit lange weisse federartige Krystalle;

mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag;

mit Eisenchlorid keine besondere Färbung.

Bei der Darstellungsweise der Dehydracetsäure ist erwähnt worden, dass mit ihr zwei harzartige Producte aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden werden, von denen das eine in Aether unlöslich ist und beim Ausziehen der Säure durch dieses Lösungsmittel zurückbleibt, das andere aber sich mit in Aether löst und beim Umkrystallisiren der Säure mit Wasser zurückbleibt.

Das in Aether unlösliche Product wurde abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen und dann mit Aether wiederholt ausgekocht, sodann in Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden, wieder abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raume verlor es nichts weiter an Gewicht, als es darnach auf 100° erhitzt wurde.

Es lieferte bei der Analyse 59,2 Proc. Kohlensto

und 4,9 Proc. Wasserstoff, ist also bei gleichem Wasserstoffgehalt kohlenstoffreicher als die Dehydracetsäure.

Das in Aether lösliche Product wurde zur Entfernung von noch vielleicht vorhandener Dehydracetsäure mehrmals mit grösseren Mengen Wassers längere Zeit gekocht, hierauf in Barytwasser gelöst, der Ueberschuss davon durch Kohlensäure entfernt und eingedunstet. Die braune amorphe Salzmasse wurde wieder mit Wasser übergossen, jetzt fand nur theilweise Lösung statt. Es wurde nun mit Salzsäure aus dem im Wasser wieder Gelösten, so wie aus dem unlöslich Gebliebenen je das saure harzartige Product abgeschieden, ausgewaschen und getrocknet, zuletzt bei 100°, wobei Schmelzung statt fand.

Das Harz aus dem löslichen Barytsalze enthielt 64,5 Proc. Kohlenstoff und 5,6 Proc. Wasserstoff, das aus dem unlöslichen Barytsalze: 66,0 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Procent Wasserstoff.

Beide unterscheiden sich ihrer Zusammensetzung nach in gleicher Weise von Dehydracetsäure sowohl, als dem im Aether unlöslichen Harz, sie sind beide nämlich kohlenstoff- und wasserstoffreicher als jene.

Die Zersetzungsproducte des di-methylencarbonsauren Natrons beim Erhitzen auf 180° sind also: 1. Alkohol, 2. Essigäther, 3. Di-methylencarbonsäure, 4. Dehydracetsäure, 5. zwei harzartige Säuren und 6. Kohlensäure. Da das Mischungsgewicht der harzigen Säuren noch nicht bestimmt ist, so lässt sich für diese Zersetzung noch keine Gleichung aufstellen.

Es ist hier der Ort, einer Beobachtung Fehling's *) über die Einwirkung von Kalium auf den Bernsteinsäure-Aether und der dabei erhaltenen Verbindung zu gedenken, von der es jetzt möglich ist, nach Analogie der aus dem Essigäther hervorgehenden Verbindungen eine Erklärung zu geben. Als Fehling die Einwirkung des Ka-

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 49. p. 192.

liums auf den Bernsteinsäure-Aether hatte vollenden lassen und die beim Erkalten steif und zäh gewordene Masse mit Wasser umsetzte und rasch bis zum Sieden erhitzte, schied sich auf der in der Wärme klaren gelben Flüssigkeit eine ölartige hellgelbe Schicht ab; beim Erkalten gestand die Flüssigkeit zu einer breiartigen, gelben, krystallinischen Masse. Durch Filtration wurde letztere von der Flüssigkeit, die bernsteinsaures Kali enthielt, getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie wurden fast weisse Nadeln von schönem Atlasglanz erhalten, die sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol und fast nicht in Wasser lösten. Durch Erhitzen mit Alkalien lieferten sie Alkohol und bernsteinsaures Salz. Ihre Analyse führte zur empirischen Formel $C^3H^4O^3$. Wird das Mischungsgewicht dieser Substanz viermal grösser, also zu $C^{12}H^{16}O^{12}$ angenommen, so erscheint dieselbe, falls sie als ein Aether aufzufassen ist, als Di-bernsteinsäure-Aether (di-acetylendicarbonsaures Aethylen) $= \begin{matrix} C^2H^2, C^2O^4 \\ C^2H^2, C^2O^4 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} H^2O^2 \\ H^2O^2, \end{matrix} 2(C^2H^4)$, oder, falls sie als eine Säure aufzufassen ist, als Di-Aethylen-di-bernsteinsäure (Di-Aethylen-di-acetylendicarbonsäure) =

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^4 \\ C^2H^2, C^2O^4 \\ 2\,C^2H^4 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} H^2O^2 \\ H^2O^2 \end{matrix}$$

Im letzteren Falle würde sie in dem nämlichen Verhältnisse zur zweibasischen Bernsteinsäure stehen, wie unsere Aethylen-di-methylencarbonsäure zur einbasischen Essigsäure.

Zum Schlusse dieser Abhandlung bleibt mir nur noch übrig, zweier Publicationen zu gedenken, welche in neuester Zeit über die Einwirkung von Natrium auf Aetherarten erschienen sind. Es sind dies:

1. die schon oben erwähnte: „Ueber die Wirkung des Natriums auf Valeriansäure-Aether etc. und die Darstellung des säurebildenden Radicals Valeryl"; von J

Alfred Wanklyn in *The Journal of the Chemical Society of London, N. S. Vol. II. p. 371*", und

2. die mir nach Abfassung des Vorhergehenden erst zugekommenen „Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Aethern (Synthese von Buttersäure- und Capronsäure-Aether aus Essigäther)"; von E. Frankland und B. J. Duppa, in den „Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 135. p. 217 (Augustheft 1865)".

Was zunächst die Publication des Herrn Wanklyn, welche ein Jahr später als die meinige erfolgte, betrifft, so ist darin auch vom Essigäther und der Einwirkung des Natriums auf denselben die Rede, freilich nur äusserst kurz. Es beschränkt sich alles auf folgenden Versuch: „Ich schloss eine Quantität Natrium mit Essigäther, welcher sehr sorgfältig auf Alkohol und Wasser geprüft worden war, in ein Rohr ein und wog dieses. Dann erhitzte ich die Röhre einige Zeit auf 130°, bis der flüssige Inhalt in den festen Zustand übergegangen war. Nachdem die Röhre geöffnet war und so das entstandene Gas weggehen konnte, wurde sie wieder gewogen. Der Verlust betrug 0,5 Proc. vom Essigäther. Da nun keine erhebliche Gasmenge bei dieser Reaction des Natriums auf Essigäther entwickelt worden ist, so kann Natrium nicht auf Essigäther in der durch folgende Gleichung ausgedrückten Weise reagiren:

$$2\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O + Na^2 = 2\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}".$$

Es würde mir nicht eingefallen sein, einen so simplen Versuch, der zu gar keinem Verständniss der Reaction führt, nachdem ich längst erschöpfend über dieselbe berichtet hatte, zu erwähnen, wenn derselbe nicht, gleich wie der folgende mit Valeriansäure-Aether, einen Einblick gestattete, wie die Basis für die Speculationen des Herrn Wanklyn beschaffen ist. Herr Wanklyn hat „eine Quantität Natrium mit Essigäther" eingeschlossen, also eine beliebige Menge und nicht ein bestimmtes Verhältniss von beiden; man erfährt nicht einmal, ob Na-

trium, ob Essigäther im Ueberschuss war! Sodann w
es Essigäther, „der sehr sorgfältig auf Alkohol und W
ser geprüft worden war“. Wie aber geschah diese P
fung? Nichts davon ist angeführt. Es ist das ab
durchaus keine so einfache Sache, dass sie unerwäh
hätte bleiben dürfen: der Essigäther lässt sich dur
wiederholtes Schütteln mit Wasser nicht ganz vom Alk
hol und durch Behandlung mit Chlorcalcium nicht ga
vom Wasser befreien, eben so wenig wie durch wied
holtes Fractioniren, sondern nur, wie ich früher ang
geben habe, durch Behandlung mit Natrium, die so lan
fortgesetzt werden muss, bis letzteres davon, vollkomm
blankbleibend, aufgelöst wird. Hat Herr Wankl
diese Reinigungsmethode nicht angewandt, was man eb
nicht erfährt, so war sein Essigäther trotz der Versich
rung „sehr sorgfältiger Prüfung“, doch nicht rein. W
ter heisst es darin, dass die Röhre einige Zeit auf 13
erhitzt wurde, „bis der flüssige Inhalt in den festen Z
stand übergegangen war. Man erfährt also nicht, ob d
Inhalt in der Wärme fest geworden war, oder e
nach dem Erkalten. War Ersteres der Fall, so
es wohl gewiss, dass die feste Masse nur essigsaur
Natron war, wie es bei unreinem Essigäther geschie
denn das Product der Einwirkung von Natrium auf re
nen Essigäther bleibt in der Wärme flüssig. Von ein
Untersuchung dieses festen Inhalts ist nun vollends g
keine Rede.

Dass einer solchen Leichtfertigkeit im Versuchen ei
gleiche Leichtfertigkeit im Denken parallel laufen mu
ist wohl zu vermuthen; die folgenden Zeilen in der A
handlung des Herrn Wanklyn enthalten die Bestä
gung dafür. Es heisst dort:

„Die Reaction zwischen Essigäther und kaustische
Kali, wobei Alkohol gebildet wird, ist zweierlei Auslegu
gen fähig:

1. $\underline{\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}}\Big\}O + \underline{\begin{matrix}H\\K\end{matrix}}\Big\}O = \begin{matrix}C^2H^3O^2\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O,$

wobei Aethyl und Kalium sich gegenseitig auswechseln.

2. $\frac{C^2H^3O}{C^2H^5}\Big\}O + \frac{H}{K}\Big\}O = \frac{H}{C^2H^5}\Big\}O + \frac{C^2H^3O}{K}\Big\}O,$

wobei Acetyl und Wasserstoff sich gegenseitig auswechseln.

Was in aller Welt hat solches Reden für eine wissenschaftliche Bedeutung! Wenn Essigäther auf Kalihydrat einwirkt, so entsteht allemal das nämliche essigsaure Kali und allemal der nämliche Alkohol, es ist deshalb in jeder Hinsicht vollkommen gleichgültig, ob man sich denkt, dass Aethyl und Kalium oder Acetyl und Wasserstoff sich auswechseln; ob man sich denkt, das *Aethyl* oder das Acetyl sei der „beweglichere (?) Theil" im Essigäther, es ist rein eine Sache des individuellen Beliebens, jeglicher realer Bedeutung baar. Ist das nicht der hohlste und geistloseste Schematismus, wie er je in einer Wissenschaft sich breit gemacht hat?!

Etwas mehr, als über die Einwirkung des Natriums auf Essigäther, berichtet Herr Wanklyn über die Einwirkung desselben Metalls auf Valeriansäure-Aether:

Das Natrium löst sich in diesem (auch mit gewöhnlichem Aether verdünnt) ohne Gasentwickelung und unter Dickwerden der Masse. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde der Ueberschuss des angewandten Natriums entfernt, die Masse mit Wasser behandelt, wobei sich ein Oel abschied und eine alkalisch reagirende Lösung entstand, deren Menge an freiem Alkali durch eine Säurelösung bestimmt wurde. Das Oel wurde gewaschen und zur Verjagung des zugesetzten gewöhnlichen Aethers in einem offenen Gefässe im Wasserbade erhitzt und nachdem seine Menge bestimmt war, getrocknet, gewogen und analysirt.

Dabei wurde gefunden

einmal { 71,48 Proc. Kohlenstoff,
11,67 „ Wasserstoff,

ein anderes Mal { 71,52 Proc. Kohlenstoff,
11,04 „ Wasserstoff.

Dieser Zusammensetzung nach konnte das Oel nicht mehr unveränderter Valeriansäureäther sein und nun fährt Herr Wanklyn wörtlich fort: „Das Oel kommt in seiner Zusammensetzung dem Valeryl nahe, der geringe (?) Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff mag wahrscheinlich von der Gegenwart von ein wenig Kohlenwasserstoff herrühren — als dem Product einer geringen secundären Wirkung des Natrums auf Valeryl".

Aber das Valeryl verlangt nur

70,6 Proc. Kohlenstoff,
10,6 „ Wasserstoff,

es wurden also 1 Proc. Kohlenstoff und 1 Proc. Wasserstoff zu viel gefunden. Aus Furcht, das erhaltene Product möchte sich zersetzen, wurde selbst der Versuch, es zu destilliren, unterlassen. Herr Wanklyn sagt: „Valeryl sollte leichter zersetzbar sein als Butyryl. Ich war deshalb nicht geneigt, eine Reinigung meines Productes durch Destillation zu versuchen." Also wie verfahrt Herr Wanklyn? Er erhält ein ölförmiges Product, bildet sich ein, es sei Valeryl, analysirt es sogleich, ohne auch nur den geringsten Nachweis geliefert zu haben, dass dasselbe wirklich eine einzige Verbindung und kein Gemenge sei und erhält Zahlen, welche um 1 Proc. im Kohlenstoff, um 1 Procent im Wasserstoff abweichen. Einerlei, er erfindet dafür sogleich eine Erklärung, Herr Wanklyn ist beruhigt, die Sache ist entschieden: es ist Valeryl! — Aber noch weiter: Herr Wanklyn hat auf 6 Grm. Valeriansäureäther 1,3 Grm. Natrium verbraucht und bei der Bestimmung nach dem Verdünnen mit Wasser nur 1,08 Proc. davon im alkalischen Zustande wiedergefunden, es fehlen also noch 0,22 Grm. oder 17 Proc. der angewandten Natriummenge. Es war nun doch nichts natürlicher, als nach dem Verbleiben dieser 17 Proc. Natrium zu suchen, oder doch wenigstens danach zu fragen; sie mussten durch eine Säure

neutralisirt worden sein, und durch welche? Nichts von alledem fragt Herr Wanklyn, da die Gleichung, nach der er sich den Vorgang denkt:

$$„2\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O + Na^2 = 2\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\Big\}“$$

auf 6 Grm. Valeriansäureäther 1,06 Grm. Natrium überhaupt und auch im kaustischen Zustande verlangt, er aber 1,08 Proc. im letzteren gefunden, so hält er das für genügende Uebereinstimmung; was kümmert's ihn, wo die noch fehlenden 17 Proc. Natrium geblieben sind!

Was soll man zu solcher Art der Untersuchung sagen! Bei der wirklich gewaltigen Anhäufung des thatsächlichen Materials in der Chemie ist es eine Pflicht jedes wahren Forschers gegen sich selbst sowohl, als gegen die Wissenschaft, derartig oberflächliches und leichtfertiges Arbeiten zu kennzeichnen, damit die ungenauen und deshalb unbrauchbaren Resultate nicht als ein, das Gedächtniss beschwerender und den Fortschritt der Wissenschaft hemmender Ballast mit fortgeschleppt werden.

Auf meine Veranlassung und unter meinen Augen hat Herr Greiner die Einwirkung des Natriums auf Valeriansäureäther zu studiren begonnen. Ich theile im Folgenden über den Verlauf der Reaction und die entstehenden Producte vorläufig so viel mit, als ihm bis jetzt bekannt geworden ist. In kurzer Zeit wird Herr Greiner die Untersuchung beendigt haben und dann ausführlicher berichten. Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeriansäureäther, einerlei, ob derselbe für sich oder mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aethers verdünnt, der Einwirkung dieses Metalls ausgesetzt wird, entwickelt sich nur sehr wenig Wasserstoff, das Metall löst sich, blank bleibend. Nach einiger Zeit, hauptsächlich wenn gewöhnlicher Aether von Anfang an zugesetzt war, scheidet sich ein vollkommen weisses krystallinisches Salz aus. Nach und nach vermindert sich unter Gelbwerden der Flüssigkeit die Einwirkung des Natriums. Hat sie ihr Ende erreicht und ist alles Natrium verschwunden,

so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein öliges Product ab, während das Natronsalz einer festen, schön krystallisirenden Säure in Lösung geht. Aus dieser wird erstere durch Essigsäure abgeschieden und durch Schütteln mit Aether, worin sie sich leicht löst, ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie krystallisirt zurück. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie in grossen farblosen Krystallen erhalten. Von der Bildung dieser Säure, die ein Hauptproduct der Reaction mit ist, hat Herr Wanklyn nichts bemerkt.

Wird das ölförmig abgeschiedene Product der Destillation unterworfen, so erhält man wenig eines bei etwa 100° siedenden Körpers (vielleicht Valeraldehyd), darauf geht unveränderter Valeriansäureäther über und zuletzt die Hauptmenge eines zwischen 240° und 260° siedenden Körpers. Es ist das der Siedepunct des von Alsberg*) dargestellten Amyläthervalerals, welches 73,8 Proc. Kohlenstoff und 13,1 Proc. Wasserstoff verlangt. Es wird die weitere Untersuchung dieses Productes festzustellen haben, ob, wie es scheint, dasselbe mit dem Amyläthervaleral identisch ist. Das mag vorläufig genügen.

Was nun die Publication der Herren Frankland und Duppa anlangt, so kann ich in der That mein Erstaunen in zweierlei Hinsicht nicht unterdrücken: einmal nämlich darüber, dass diese beiden Herren englischen Chemiker um die Publicationen in Deutschland sich so wenig kümmern, dass sie erst das Erscheinen des „Jahresberichtes, dessen 1. Hälfte gewöhnlich $^3/_4$ Jahr nach Ablauf des Jahres in Deutschland (wie viel später aber wohl in England?) ausgegeben wird, abwarten, um sich über das im Jahre vorher bei uns Gearbeitete zu unterrichten. Bei solcher Art der Information kann es sich

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 1. p. 156.

allerdings ereignen, dass eine Arbeit in Deutschland zwei Jahre publicirt sein kann, ohne dass die Herren in England etwas davon wissen. Wenngleich es nun völlig von ihrem Belieben abhängt, wie rasch oder wie langsam sie sich mit den in Deutschland publicirten wissenschaftlichen Untersuchungen bekannt machen wollen, so hängt es jedoch durchaus nicht von ihrem Belieben ab, wie sehr oder wie wenig sie die früher publicirten Arbeiten bei ihren eigenen berücksichtigen wollen. Zum zweiten nämlich war ich erstaunt über die, ich kann nicht anders sagen, höchst kindliche Art, wie die Herren Frankland und Duppa verfahren, wenn sie die Entdeckung machen, dass ein Anderer schon vor zwei Jahren das untersucht hat und fort untersucht, womit sie sich zu beschäftigen angefangen haben: mit einer kurzen Anmerkung glauben sie das vor ihnen Geschehene abthun und in den Genuss der Entdeckung gelangen zu können.

Es gilt in Deutschland nicht für anständig, Untersuchungen zu beginnen oder fortzusetzen, von denen man erfährt, dass sie von einem Andern früher unternommen worden sind und von ihm fortgeführt werden. In England scheint das freilich anders zu sein. Wenn auch Herrn Duppa diese Art deutschen wissenschaftlichen Anstandes unbekannt gewesen ist, so war doch bei Herrn Frankland eine Kenntniss davon vorauszusetzen.

Was nun die Arbeit dieser Chemiker selbst anlangt, so haben sie zu ihren Versuchen das unmittelbare Product der Einwirkung des Natriums auf Essigäther, von dem ich oben gezeigt habe, dass es ein Gemisch ist von unverändertem Essigäther, von essigsaurem Natron, von Natriumalkoholat, von Aethylen-di-methylencarbonsaurem Natron und von Farbstoff, angewandt und darauf unmittelbar Jodäthyl und Jodmethyl einwirken lassen. Ich habe keinen Grund zu zweifeln, dass diese Chemiker dabei Säuren von der Zusammensetzung der Buttersäure und der Capronsäure erhalten haben, aber ich muss

bezweifeln, dass diese Säuren wirklich Buttersäure und Capronsäure sind, vielmehr, im Sprachgebrauch der Radicaltheorie ausgedrückt, nichts Anderes als Aethyl-essigsäure und Di-äthyl-essigsäure (Aethylen-methylencarbonsäure und Di-äthylen-methylencarbonsäure).

Die Herren Frankland und Duppa haben selbst schon Beobachtungen angeführt, woraus hervorgeht, dass eben diese Säuren nicht identisch mit Buttersäure und Capronsäure sein können, aber trotzdem geben sie ihnen den Namen dieser, ein Verfahren, welches durchaus zu missbilligen ist, da es zu völliger Confusion in der Nomenclatur führen muss. Es scheint freilich den Herren Frankland und Duppa an dem Gebrauch der Worte „Buttersäure" und „Capronsäure" sehr viel gelegen zu haben aus nicht schwer zu errathenden Gründen, auch schon ihrer beigefügten Speculation halber. Natürlich wird es die Aufgabe dieser beiden Chemiker sein, die Basis für diese letztere, nämlich den Mono-natrium-essigsäureäther und den Di-natrium-essigsäureäther, in dem Product der Einwirkung von Natrium auf Essigäther aufzusuchen und ihre Existenz zu beweisen. Die zwei von ihnen erhaltenen Säuren sind offenbar nichts Anderes, als Zersetzungsproducte des äthylen-di-methylencarbonsauren Natrons (äthyl-di-acetsauren Natrons) durch Natronhydrat und Natriumalkoholat, entstehend neben essigsaurem Natron auf folgende Weise:

$$\left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} + \begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\Big\} = \left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}$$

und

$$\left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\CH^2,CO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}CH^2,CO^2\\\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}$$

Die andern Producte aber, welche Frankland und Duppa bei der Einwirkung von Baryt auf den Aethyl- und Methyläther der Aethylen-di-methylencarbonsäure erhalten haben, nämlich die Verbindungen: $C^4H^8O^2$ und

$C^5H^{10}O^2$ werden sich, gemäss dem Verhalten der freien Säure zu starken Basen, als Methyl-aceton und Aethyl-aceton herausstellen:

$$C^4H^8O^2 = \begin{Bmatrix} CH^4 \\ CH^2 \\ CH^2 \end{Bmatrix} CO^2; \quad C^5H^{10}O^2 = \begin{Bmatrix} CH^4 \\ CH^2 \\ C^2H^4 \end{Bmatrix} CO^2$$

Um weitere Missverständnisse zu verhüten, erkläre ich hiermit ausdrücklich, dass ich die Untersuchung der Aethylen-di-methylencarbonsäure fortsetze, dass Herr Greiner die Einwirkung des Natriums auf den Ameisensäureäther geprüft hat, mit der Untersuchung des Baldriansäureäthers beschäftigt ist und dann den Buttersäureäther vornehmen wird; ferner, dass Herr Brandes mit der Untersuchung des Essigsäure-Methyläthers schon längere Zeit beschäftigt ist.

Jena, den 15. September 1865.

Ueber die quantitative Bestimmung des Amygdalins;

von

Dr. Rieckher in Marbach.

(Vortrag, gehalten in der XVI. Versammlung des süddeutschen Apotheker-Vereins in Heilbronn.)

Die schönen Untersuchungen von Liebig und Wöhler haben uns vor etlichen dreissig Jahren gezeigt, dass die bittern Mandeln einen stickstoffhaltigen Körper, das Amygdalin, enthalten, welches in Folge seiner Zerlegung durch Emulsin unter andern Producten Cyanwasserstoff und Bittermandelöl (Benzaldehyd) liefert; da bei dieser Spaltung Zucker gebildet wird, so wurde dasselbe wegen seiner indifferenten Natur zu den Glykosiden gestellt. Aus den bittern Mandeln wird nach dem Auspressen des fetten Oeles entweder ein blausäurehaltiges Wasser oder

ein blausäurehaltiges ätherisches Oel gewonnen, das erste ein viel gebrauchtes pharmaceutisches Präparat, das letztere mehr ein Parfümerei- und Conditorei-Artikel.

Die Spaltung des Amygdalins ($C^{40}H^{27}NO^{22}$) ist nun derartig, dass aller Stickstoff in Form von Cyanwasserstoff austritt und aus 1 Aeq. Amygdalin sich 1 Aeq. Cyanwasserstoff bildet. Diese Annahme steht fest, wenngleich der bei weitem grösste Theil des Cyanwasserstoffs sich nicht im freien, d. h. ungebundenen, durch Silberlösungen direct fällbaren Zustand findet, sondern in einer ganz eigenthümlichen Verbindung mit Benzaldehyd, worüber Feldhaus im Archiv der Pharmacie (Aprilheft 1863) wie in der Zeitschrift für analyt. Chemie (III. 34.) in einer sehr gediegenen Arbeit berichtet hat.

Der Fabrikant, der das ätherische Bittermandelöl durch Destillation im Grossen gewinnt; der Pharmaceut, der den Blausäuregehalt seines selbst dargestellten Bittermandelwassers quantitativ bestimmt, beide stimmen darin überein, dass die Ausbeute an ätherischem Oel, so wie der Gehalt an Blausäure oft merklich variiren, und besonders ist es der erste, welcher die grössten Differenzen nachzuweisen vermag. Da aber das Bittermandelöl, wie die Cyanwasserstoffsäure, zurückgeführt werden können und müssen auf diejenige Verbindung, aus der sie durch eine ganz eigenthümliche Zersetzung entstanden sind, auf das Amygdalin, so ist natürlich, dass von der Menge des letzteren absolut bedingt ist die Menge der beiden Zersetzungsproducte. Obgleich vor beinahe 30 Jahren längere Zeit in Strassburg mit der Darstellung von Bittermandelöl beschäftigt, und aus eigener Erfahrung mit der wechselnden Ausbeute an ätherischem Oel bekannt, ist es doch für heute nicht meine Absicht, hierauf näher einzugehen, sondern beabsichtige ich, mich mehr auf den pharmaceutischen Standpunct zu stellen.

Betrachten wir die drei bekannten Stoffe in den bittern Mandeln, Amygdalin, Emulsin und fettes Oel, näher, was ihr relatives Verhältniss unter einander betrifft, so

wissen wir, dass der stickstofffreie Bestandtheil, das fette Oel, gegenüber den beiden stickstoffhaltigen bei weitem überwiegend ist, müssen aber auch zugeben, dass zunächst der Einfluss der Atmosphärilien nicht ohne Einfluss auf das quantitative Verhältniss während der Reifezeit der Früchte sein werde, wie wir ja in unserm Klima beim Weinstock, beim Stein- und Kernobst wesentlichen Unterschied in Bezug auf den Gehalt an Zucker und Säure finden, je nachdem der Sommer trocken oder nass, heiss oder kühl war. Zwar dürfte der stickstofffreie Bestandtheil, das fette Oel, eine grössere Abhängigkeit von den Witterungsverhältnissen zeigen, als die beiden stickstoffhaltigen, die ohnehin in geringerer Menge sich finden. Das Alter der Früchte, wie auch die Aufbewahrung werden wohl Schwankungen in dem relativen Verhältnisse der genannten Stoffe verursachen; die grösste Differenz dürfte sich indessen durch absichtliche Vermischung mit süssen Mandeln, wozu der niedrige Preis der letzteren veranlassen könnte, ergeben.

Das officinelle Bittermandelmasser, ein an Literatur sehr reiches pharmaceutisches Präparat, hat in Betreff seiner Darstellung mannigfache Vorschläge und Verbesserungen erfahren, alle dahin zielend, den ganzen Gehalt an Amygdalin in Form von mit blausäurehaltigem Oel geschwängerten Wasser zu erhalten. Die neueste und von den früheren Methoden abweichendste Vorschrift gab vor etwa zwei Jahren mein ehrenwerther College Mich. Pettenkofer in München, der auf ganz rationelle Art eben in einer nicht vollständigen Zersetzung des Amygdalins die wechselnden Mengen von ätherischem Oel und Blausäure erklären und durch geeignete Aenderungen diese Fehlerquellen beseitigen wollte.

Nach meiner unmassgeblichen Meinung sind wir aber bis jetzt in der Erklärung dieser wechselnden Mengen von ätherischem Oel und Blausäure um keinen Schritt dem Ziele näher gekommen. Da aber die Zersetzungsproducte des Amygdalins selbst in ihrer Quantität genau

gegeben sind, so kann es nur einen einzigen Weg geben, der diese Differenzen erklärt, nämlich die directe Bestimmung des Amygdalins. Wenn wir in dem süssen Traubensaft die Menge des Zuckers, so wie der freien Säure quantitativ bestimmen, so haben wir ein richtiges Urtheil über den Alkoholgehalt des gegohrenen Weines, und ebenso muss, wenn die Menge des Amygdalins in einer Sorte bitterer Mandeln auf zweckmässige und genaue Weise ermittelt ist, auch die Menge des ätherischen Oels wie der Blausäure für uns eine bekannte sein, und hängt es alsdann nur von den Operationen und den nöthigen Cautelen ab, die berechnete Menge auch durch den Versuch zu erhalten.

Ich kann nun zwar nicht glauben, dass dieser Gedanke nicht auch schon von Andern gefasst worden wäre; indessen zeigt die Constitution des Amygdalins, dass eine einfache und genaue Bestimmung nicht leicht sein werde, und darin mag der Grund liegen, dass der von mir eingeschlagene Weg wenigstens nicht mit Erfolg durchgeführt worden ist. In Nachfolgendem werde ich nun meine Versuche und deren Resultate beschreiben.

Die bittern Mandeln wurden gröblich gepulvert, gepresst, aufs Neue umgestossen und nochmals gepresst. Die Erwärmung der Pressplatten durch heisses Wasser, wie solche Pettenkofer zuerst angegeben, fand ich ebenfalls sehr zweckmässig, wie überhaupt dadurch ein leichteres Abfliessen des fetten Oels bezweckt und die ohnehin langweilige Operation beschleunigt wird. Um in die Gewinnung des Oels eine gewisse Gleichförmigkeit der Ausbeute zu bringen, wurden je 20 Unzen gröblich zerstossene Mandeln in Arbeit genommen und so lange gepresst, bis 7 Unzen fettes Oel erhalten worden waren, eine Menge, welche genau 35 Proc. entspricht und welche auch von allen untersuchten Mandeln geliefert wurde. Spätere Versuche haben gezeigt, dass damit nicht alles fette Oel entfernt ist; indessen schien mir eine solche

gleichmässige Behandlung wegen der späteren, damit anzustellenden Versuche absolut nothwendig.

Die auf diese Art erhaltenen Presskuchen konnten jetzt ins feinste Pulver verwandelt werden, welch' letzteres sich nicht allein für die Gewinnung des Amygdalins, sondern auch für die Darstellung von Bittermandelwasser eignet.

Wenn es sich um die quantitative Bestimmung irgend eines Stoffes in einem Pflanzentheile handelt, so kann eine solche bloss dann eine genaue sein, wenn der Pflanzenstoff vollständig erschöpft, resp. die ganze Menge des zu bestimmenden Körpers in Lösung gelangt. Um das Amygdalin aus den Presskuchen der bittern Mandeln zu gewinnen, liegen zwei Wege vor: der eine die Behandlung mit siedendem absoluten Alkohol, wodurch das Emulsin in unlöslicher Form abgeschieden, von Zucker und andern fremden Stoffen nur wenig in Lösung kommen, der andere durch Eintragen in kochendes Wasser, wobei das Emulsin coagulirt, Zucker und andere Stoffe nebst Amygdalin in wässerige Lösung übergehen. Ich wählte den ersteren Weg, der zur Darstellung des Amygdalins eingeschlagen wird; mit welchem Erfolge werden die Versuche lehren.

Nun folgte die Behandlung mit siedendem Alkohol von 97 Proc. in dem von Mohr angegebenen Apparate, wozu ich einen in einem kleineren Massstabe für 3—4 Unzen Substanz anfertigen liess. So angenehm es sich auch mit diesem Apparate arbeiten liess und so zweckmässig derselbe im Princip ist, so konnte ich doch niemals dahin gelangen, 50 Grm. feinstgepulverter Presskuchen von bittern Mandeln so vollständig von Amygdalin zu befreien, dass nach Digestion des Rückstandes mit einer Emulsion von Stück für Stück zuvor versuchten süssen Mandeln kein Geruch nach Bittermandelöl sich erzeugt und das Product der Destillation mit Wasser keine Reaction auf Blausäure gezeigt hätte. Ich darf die Construction des Mohr'schen Aether-Extractionsapparats als bekannt voraussetzen, und kann

nur in der Beschaffenheit des feinen Pulvers, das den Alkoholdämpfen ein natürliches Hinderniss entgegensetzt, den Grund einer nicht vollständigen Erschöpfung finden. Diesem Uebelstande folgte bald ein zweiter. Die alkoholische Lösung war in der Wärme klar, trübte sich beim Erkalten in Folge einer Abscheidung von fettem Oel, das beim Filtriren ungemein zäh am Filter anhing. Die spätere Fällung des Amygdalins durch Aether zeigte immer Spuren von fettem Oel, dessen Entfernung eine erneute Behandlung mit Aether nöthig machte. Drittens endlich ist noch ein weiterer Körper durch den absoluten Alkohol in Lösung gekommen, der, in der Mischung von Alkohol und Aether theilweise löslich, die Abscheidung des Amygdalins aus der Mutterlauge erschwerte, ja auf einfache Weise fast unmöglich machte. Die Versuche, zuerst das fette Oel durch Aether auszuziehen und dann erst die Behandlung mit absolutem Alkohol folgen zu lassen, entfernten zwar den zweiten Fehler, liessen aber den ersten und dritten bestehen. Dass in der That die Darstellung des Amygdalins, selbst im Grösseren, mit dem letzten Fehler behaftet ist, zeigen die Mutterlaugen, so wie eine selbst bei genauester Arbeit geschmälerte Ausbeute.

Nachdem ich mich überzeugt, dass auf dem angestrebten Wege eine vollständige Erschöpfung der bittern Mandeln schwierig, eine genaue Abscheidung des Amygdalins in reiner wägbarer Form ohne bedeutende Fehlerquellen nicht zu erreichen ist, so habe ich den Weg der Bestimmung des Amygdalins als solches verlassen und mich nach einem andern umgesehen, der zum Ziele führen sollte.

Liebig und Wöhler in ihrer Arbeit über die Bildung des Bittermandelöls (*Ann. der Chem. u. Pharm. XXI. 9*) erwähnen einer Reaction von übermangansaurem Kali auf Amygdalinlösung, unter Vermeidung eines Ueberschusses von ersterem; unter schneller Zersetzung findet ein Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat statt, die

überstehende Flüssigkeit ist farblos und vollkommen neutral. Beim Erhitzen findet Entwickelung von Ammoniak statt und nach dem Kochen ist der Rückstand stark alkalisch. Diese letzteren Erscheinungen beweisen das Vorhandensein von cyansaurem Kali. Es liegt also im Amygdalin eine Cyanverbindung vor, welche durch Oxydationsmittel in Cyansäure übergeführt und dann in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden kann; ferner giebt dasselbe mit reinen Alkalien gekocht, Ammoniak aus.

Nach diesem Verhalten lag die Möglichkeit nahe, den Stickstoff des Amygdalins in Form von Ammoniak zu bestimmen und daraus rückwärts das Amygdalin berechnen zu können.

Es wurde reines krystallisirtes Amygdalin durch reine Kalilauge in der Kochhitze zerlegt, das sich entwickelnde Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und durch Platinchlorid gefällt.

1. 1,496 Grm. Amygdalin gaben auf diese Weise 0,677 Platinsalmiak = 0,04244 Stickstoff oder 2,837 Proc.

2. 2,073 Grm. Amygdalin gaben auf gleiche Weise 0,932 Platinsalmiak = 0,05843 Stickstoff oder 2,818 Proc.

Das mit 4 Aeq. Wasser krystallisirende Amygdalin enthält bei einem Atomgewicht = 493 an Stickstoff

2,839 Proc.

Gefunden 1. 2,837 Proc.
2. 2,818 „

Um ganz gewiss zu sein, dass der durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag wirklich Ammonium-Platinchlorid sei, wurde der Gehalt an Platin bestimmt.

3. 1,459 Grm. Platinsalmiak aus Versuch 1. erhalten, hinterliessen 0,650 Grm. Platin = 44,55 Proc.

4. 1,157 Grm. Platinsalmiak, aus Versuch 2. erhalten, hinterliessen 0,513 Grm. Platin = 44,318 Proc.

Reiner Platinsalmiak giebt 44,307 Proc. Platin.

Es steht also unzweifelhaft fest, dass das Amygdalin durch reine Alkalien in der Kochhitze vollständig zer-

legt, aller Stickstoff als Ammoniak ausgetrieben, als Platinsalmiak bestimmt und hieraus rückwärts das Amygdalin berechnet werden kann.

Die aus Versuch 1. gefundene Menge Stickstoff von 2,837 Proc. entspricht 1,495 Grm. krystallisirtem Amygdalin; in Arbeit genommen wurden 1,496 Grm.

Die aus Versuch 2. gefundene Menge Stickstoff von 2,818 Proc. entspricht 2,058 Grm. Amygdalin; in Arbeit genommen wurden 2,073 Grm.; ferner ergiebt sich daraus auch die Möglichkeit, die Reinheit eines käuflichen Amygdalins quantitativ zu ermitteln.

Nachdem also eine genaue Bestimmung des Amygdalins durch Alkalien gefunden war, welche von einem vorherigen Ausziehen des Amygdalins aus der Bittermandelkleie Umgang zu nehmen versprach, wurde zur directen Behandlung der letzteren mit Kali- und Natronlauge geschritten. Allein so einfach dieser Weg schien, er musste eben so schnell auch wieder aufgegeben werden. Der Rückstand von fettem Oel verursachte beim Kochen ein solches Schäumen, dass eine vollständige Zerlegung ohne Uebersteigen der Masse, selbst in einer sechsmal grösseren Retorte, nicht erzielt werden konnte. Kali wie Natron, stärkere wie schwächere Laugen zeigten keinen Unterschied, weshalb dieser Weg, was die Anwendung der Alkalien betrifft, verlassen wurde.

Die Reihe kam nun an Kalk- und Barythydrat. Beide hatten hinreichende Alkalinität, das Amygdalin zu zerlegen; beide bildeten mit der vorhandenen Menge fetten Oeles eine in Wasser unlösliche Verbindung, und so schien der Weg, unsern Zweck zu erreichen, geebnet.

50 Grm. derselben feingepulverten Bittermandelkleie wurden mit 2—3 Unzen reinem Kalkhydrat und Wasser in eine Retorte gebracht und $1^1/_2$ Stunden lang im Sieden erhalten; das sich entwickelnde Ammoniak, durch Chlorwasserstoff aufgefangen, wurde durch Platinchlorid gefällt. Schon bei der Fällung zeigte sich die Gegenwart eines fremden Körpers; unter dem Mikroskop be-

trachtet, fand sich zwischen den regelmässigen Octaëdern und deren Combinationen ein hellerer, weniger deutlich krystallisirter Körper. Die aus obiger Behandlung erzielte Platinverbindung wog 5,015 Grm.

5. 0,887 Grm. dieser Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,385 Grm. metallisches Platin, entsprechend 43,405 Proc.

Da reiner Platinsalmiak 44,307 Proc. Platin enthält, so musste in der untersuchten Verbindung eine stickstoffhaltige Base sein, deren Atomgewicht grösser ist als das des Ammoniaks.

Das Auftreten einer zweiten stickstoffhaltigen Base führte mich auf den Gedanken, dass das Emulsin der bittern Mandeln diesen Körper beim Kochen mit Kalkhydrat liefern dürfte. Um diesen Gegenstand zur Entscheidung zu bringen, wurden 50 Grm. Süssmandelkleie mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, das Destillationsproduct in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und durch Platinchlorid gefällt; es wurden erhalten 2,040 Grm. Platindoppelsalz. Hier wurde dieselbe Beobachtung gemacht bei der Fällung durch Platinchlorid, wie in dem so eben beschriebenen Versuche. Das in Chlorwasserstoffsäure aufgefangene Destillationsproduct wurde zur Verjagung der freien Säure im Wasserbade bis auf ca. 1 Unze eingedampft. Platinchlorid erzeugte sogleich einen hellgelben, wenig krystallinischen Niederschlag; beim Eindampfen der mit überschüssigem Platinchlorid versetzten Lösung bildeten sich in der Platinschale an der Peripherie der im Wasserbade verdampfenden Flüssigkeit schwarze Ränder, Zeichen von begonnener Zersetzung oder sehr leichter Zersetzbarkeit. Die bei 100° C. getrocknete Platinverbindung löst sich in vielem Wasser beim Kochen bis auf etwa $^1/_4$ auf; beim Erkalten krystallisirte gewöhnlicher Platinsalmiak heraus; weiter eingedampft, wird dieselbe Verbindung nochmals erhalten. Die Mutterlauge, über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, zeigt nach 8—14 Tagen unter dem Mikroskop

neben den Octaëdern des Platinsalmiaks den schon beobachteten, hellgelb gefärbten, fremden Körper. Um die Natur dieses fremden Körpers näher kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge von Süssmandelkleie mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, das Destillationsproduct in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und im Wasserbade vollständig eingetrocknet. Der scharf getrocknete Salzrückstand mit absolutem Alkohol von 97 Proc. behandelt, gab a) eine Lösung, b) einen Rückstand von ungelöstem Salz.

6. Die Lösung a) giebt mit Platinchlorid eine hellgelbe, scheinbar nur wenig krystallinische Fällung.

1,505 Grm. der bei 100° C. getrockneten Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,663 Grm. Platin = 44,053 Proc.

7. Der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand b) wurde nach dem Lösen in Wasser mit Platinchlorid gefällt.

1,157 Grm. Platinverbindung bei 100°C. getrocknet, hinterliessen 0,513 Grm. metallisches Platin = 44,339 Procent.

Während der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand nichts als Salmiak ist, enthält das in a) gelöste Salz einen Körper mit höherem Atomgewichte.

Bei einem zweiten grösseren Versuche, der auf die gleiche Weise mit süsser Mandelkleie angestellt worden, wurde das im Wasserbade eingetrocknete Salz gewogen und 4,35 Grm. erhalten. Mit kaltem absoluten Alkohol von 97 Proc. nach längerem Schütteln und Stehenlassen behandelt, wurden Filtrat und Rückstand untersucht.

8. Das Filtrat, im Wasserbade eingedampft und gewogen, gab einen Rückstand von 1,827 Grm.; in Wasser gelöst und durch Platinchlorid gefällt, wurden erhalten 6,605 Grm.

Die erhaltene Platinverbindung von 6,605 Grm. würde 1,58 Grm. Chlorammonium entsprechen. Das in absolutem Alkohol lösliche Salz besteht demnach aus einer

Verbindung, welche ein höheres Atomgewicht als Chlorammonium besitzt.

9. 1,326 Grm. der Platinverbindung hinterliessen 0,578 Grm. Platin = 43,59 Proc., während reiner Platinsalmiak 44,403 Proc. hinterlässt.

10. Das in absolutem Alkohol unlösliche Salz, in Wasser gelöst und durch Platinchlorid gefällt, gab eine Platinverbindung, von welcher

1,326 Grm. beim Glühen 0,590 Grm. Platin hinterliessen = 44,49 Proc., also reiner Platinsalmiak.

Da bei diesen Versuchen eine kleine Quantität des neuen Platinsalzes erhalten worden war, so wurde die Löslichkeit desselben in Wasser, in Alkohol von 81 und 97 Proc. bestimmt.

11. Gesättigte Lösung in Wasser, dieselbe ist goldgelb gefärbt.

a) 55,667 Grm. derselben hinterliessen 0,507 Grm. Salz.
b) 51,760 „ „ „ 0,480 „ „

Daraus ergiebt sich die Löslichkeit

a) in 109,8
b) „ 107,83

1 Theil Salz im Mittel in 108,8 Theilen Wasser.

12. Gesättigte Lösung in Alkohol von 87 Procent, schwach gelblich gefärbt.

a) 61,150 Grm. hinterliessen 0,075 Grm. Platin = 0,1693 Platinverbindung (als Platinsalmiak berechnet).
b) 38,220 Grm. hinterliessen 0,039 Grm. Platin = 0,08904 Platinverbindung (als Platinsalmiak berechnet).

Daraus ergiebt sich die Löslichkeit

nach a) in 361,2
„ b) in 429,24.

1 Theil Salz löst sich im Mittel in 395,22 Theilen Alkohol von 87 Proc.

13. Gesättigte Lösung in Alkohol von 97 Proc., kaum sichtbare Färbung.

111,54 Grm. hinterliessen 0,017 Grm. Platin = 0,0384 Grm. Platinverbindung.

1 Theil Salz löst sich in 2904,7 Th. Alkohol von 97 Procent.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Platinverbindung in Wasser und Alkohol zeigen, dass die Platinverbindung eine andere als Platinsalmiak ist.

Während das Amygdalin durch Behandlung mit Alkalien und alkalischen Erden seinen Gehalt an Stickstoff in Form von Ammoniak abgiebt, letzteres auf vollständige Weise durch Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und durch Platinchlorid bestimmt werden kann, scheint das Emulsin, welches in süssen wie in bittern Mandeln enthalten ist, ebenfalls eine Veränderung resp. Zerlegung durch dieselben Agentien zu erleiden. Ob eine stickstoffhaltige Base und Ammoniak, oder eine leicht zersetzbare organische Base sich bilden, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, da für den Augenblick Material und Zeit dazu mangelt. Es blieb nur noch folgende Frage zu erledigen übrig: Da es nicht ausgemacht ist, ob ausser Amygdalin und Emulsin nicht noch ein dritter stickstoffhaltiger Körper in den bittern Mandeln sich findet, der ähnlich wie das Emulsin bei Behandlung mit alkalischen Erden Ammoniak oder eine stickstoffhaltige Base entwickelt, ist es überhaupt möglich, eine Controle für den Stickstoff- resp. Ammoniakgehalt des Amygdalins zu bekommen?

Liebig und Wöhler haben gelegentlich ihrer Untersuchung über die Bildung des Bittermandelöls das Amygdalin einer Behandlung mit Barythydrat und Wasser unterworfen und hierbei neben Entwickelung von Ammoniak die Bildung einer neuen Säure, welche sie Amygdalinsäure nannten, beobachtet. Dieselbe bildet sich aus dem Amygdalin durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser unter Austreten von 1 Aeq. Ammoniak.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{40}H^{27}NO^{22}} + 2\,HO - H^3N = \underset{\text{Amygdalinsäure.}}{C^{40}H^{26}O^{24}}.$$

Die amygdalinsauren Salze von Baryt, Zink und Kalk sind in Wasser leicht löslich und trocknen leicht zu einer

gummiartigen Masse ein, gestatten also nicht eine quantitative Bestimmung; das Silbersalz reducirt sich schnell zu Metall. Dagegen schien mir die Zerlegung des amygdalinsauren Baryts durch Schwefelsäure und die Bestimmung der Säure als schwefelsaurer Baryt eine Sache der Möglichkeit. Zu den folgenden Versuchen wurde krystallisirtes Barythydrat verwendet, um eine genauere Bestimmung der Amygdalinsäure resp. des Amygdalins zu erhalten. Es wurde mit dem Amygdalin verfahren, wie bei der Zersetzung durch Alkalien beschrieben worden; der rückständige Kolben- oder Retorteninhalt wurde mit heissem destillirten Wasser verdünnt und durch einen Strom von Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, nach dem Filtriren die neutral reagirende Flüssigkeit durch Schwefelsäure zersetzt, der ausgewaschene und geglühte schwefelsaure Baryt nach Anleitung von Fresenius mit etwas Salzsäure und heissem destillirten Wasser behandelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

14. 0,898 Grm. Amygdalin mit 2 Drachmen Barythydrat und Wasser gekocht, gaben 0,438 Grm. Platinsalmiak (entsprechend 0,896 Grm. krystallisirtem Amygdalin) und 0,560 Grm. schwefelsaurem Baryt.

15. 1,497 Grm. Amygdalin (nicht vollständig von fettem Oel befreit) ebenso behandelt, gaben 0,632 Grm. Platinsalmiak und 0,717 Grm. schwefelsauren Baryt.

16. 1,875 Grm. Amygdalin (ebenfalls nicht absolut rein) auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,795 Grm. Platinsalmiak und 1,187 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus 15. ergiebt sich, dass 0,632 Grm. Platinsalmiak entsprechen 1,395 Grm. Amygdalin = 93,18 Proc.

Aus 16, dass 0,795 Grm. Platinsalmiak entsprechen 1,704 Grm. Amygdalin = 92,48 Proc.

Wie schon oben erwähnt, gelingt es leicht, mit Alkalien oder alkalischen Erden die Reinheit des Amygdalins quantitativ nachzuweisen. Das zu 15. und 16. verwandte Amygdalin wurde im Verlauf dieser Untersuchung ge-

wonnen und war von fettem Oele nicht vollständig befreit worden.

Die Bestimmungen des amygdalinsauren Baryts, als schwefelsaurer Baryt, sind im Allgemeinen viel zu hoch ausgefallen und wird der Fehler in der Manipulation zu suchen sein. Wird in eine Barythydratlösung von stark alkalischer Reaction (wie sie hier bei einem Ueberschuss an Barythydrat vorkommt) nach geeigneter Verdünnung mit Wasser Kohlensäure eingeleitet, so wird nach einiger Zeit der Punct erreicht werden, wo die Flüssigkeit neutral reagirt und die Kohlensäure weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag erzeugt. Allein die Flüssigkeit enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Baryt in Form von Bicarbonat in Lösung, woher der bedeutende Ueberschuss an schwefelsaurem Baryt sich ergiebt, wenn dieselbe durch Schwefelsäure gefällt wird. Es wurde versucht, die mit Kohlensäure behandelte Barytlösung im Wasserbade bis zur Trockniss zu verdampfen, den amygdalinsauren Baryt in Wasser zu lösen und das Filtrat durch Schwefelsäure zu fällen. Auch in Bezug auf die Behandlung der Mandelkleie wurde bei Gegenwart anderer stickstoffhaltiger Körper ausser dem Amygdalin die unmittelbare Einwirkung des Barythydrats vermieden und einige Versuche gemacht, im Kochkolben die Mandelkleie mit heissem absoluten Alkohol zu behandeln, um auf dem angestrebten Wege zum Ziele zu gelangen.

17. 50 Grm. Bittermandelkleie No. I. wurden zur Entfernung des fetten Oeles mit Erdöläther, sodann zwei Mal mit kochendem absoluten Alkohol behandelt, siedend heiss filtrirt, der Alkohol im Wasserbade abgezogen, der Rückstand mit 4—5 Drachmen Barythydrat behandelt und auf die oben angegebene Weise 2,005 Grm. Platinsalmiak erhalten, entsprechend 4,103 Grm. Amygdalin.

18. 50 Grm. Bittermandelkleie No. II. mit grobem Süssholzpulver, das zuvor mit Wasser ausgezogen und getrocknet war, gemischt und drei Mal mit kochendem

absoluten Alkohol behandelt, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit derselben Menge Barythydrat zerlegt, gaben 1,352 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,767 Grm Amygdalin.

Die rückständige Barytlösung durch Kohlensäure gefällt, im Wasserbade eingedampft, filtrirt und auf 500 C.C. verdünnt; 250 C.C. gaben durch Schwefelsäure gefällt 0,560 Grm. schwefelsauren Baryt = 2,1964 Grm., also in 500 C.C. 4,3928 Grm. Amygdalin. Hierbei ist zu bemerken, dass der absolute Alkohol aus der Süssholzwurzel einen gelben Farbstoff löst, deshalb mit tiefgelber Farbe abläuft; dass durch die Einwirkung von Barythydrat eine weitere Veränderung, die nicht näher bekannt ist, statt findet, vielleicht eine Verbindung des Baryts mit einer organischen Säure, welche später durch Schwefelsäure zerlegt und so die Ursache des Ueberschusses an schwefelsaurm Baryt ist.

19. 32,5 Grm. Bittermandelkleie No. II. 4 Mal mit je 10 Unzen kochendem absoluten Alkohol nach einander ausgezogen, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Barythydrat behandelt, gaben 1,243 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,543 Grm. Amygdalin; der Retorteninhalt nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kohlensäure behandelt, gab 0,664 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 2,613 Grm. Amygdalin. Das bei der Behandlung mit Barythydrat erhaltene Destillationsproduct besass einen ganz eigenthümlichen Geruch, der an die fetten Säuren des Ricinusöls bei Behandlung mit Alkalien erinnerte.

20. 32,5 Grm. derselben Bittermandelkleie 3 Mal mit kochendem absoluten Alkohol behandelt und ganz wie bei 19. verfahren, gaben

1,115 Grm. Platinsalmiak = 2,2815 Grm. Amygdalin und
0,378 Grm. schwefelsauren Baryt = 1,482 Grm. Amygdalin.

21. 32,5 Grm. Bittermandelkleie No. I. gaben 3 Mal mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen und ebenso

verfahren wie bei 19., 1,302 Grm. Platinsalmiak = 2,664 Grm. Amygdalin.

Bei den Versuchen 20. und 21. wurde bei dem Destillationsproduct derselbe eigenthümliche Geruch bemerkt, der in der Einwirkung des Barythydrats auf das rückständige fette Oel der Kleie seine Entstehung finden dürfte.

Stellen wir die Versuche 17. bis 21. zusammen und bemerken, dass die beiden Sorten bittere Mandeln I. und II. 35 Proc. fettes Oel durch Auspressen verloren hatten, dass 50 Grm. Mandelkleie = 76,92 Grm. bitteren Mandeln und 32,5 Grm. Kleie = 50 Grm. bitteren Mandeln sind und berechnen das gefundene Amygdalin auf Procente, so ergiebt sich der Gehalt an Amygdalin

für die Sorte I.	nach Versuch	17.	zu 5,334 %	Mittel 5,331 %
	„ „	21.	„ 5,328 %	
für die Sorte II.	„ „	18.	„ 3,547 %	Mittel 4,415 %
	„ „	19.	„ 5,086 %	
	„ „	20.	„ 4,563 %	

Obwohl die Versuche 17. und 21. übereinstimmen, was von 18. bis 20. nicht gesagt werden kann, so schien mir doch der ganze seitherige Weg, d. h. das Amygdalin aus dem alkoholischen Auszuge zu bestimmen, ein verfehlter und wurde auf einen andern, den letzten und einzig noch möglichen, übergegangen. Eingangs dieser Arbeit wurde erwähnt, dass die Bittermandelkleie entweder durch kochenden absoluten Alkohol ausgezogen, oder aus derselben durch Eintragen in kochendes Wasser in Folge der Gerinnung des Emulsins eine wässerige Lösung des Amygdalins erhalten werden könne, und auf diese Weise wurde das Wort der Schrift wahr: der Stein, den die Bauleute verwarfen, ist zum Eckstein geworden.

Trägt man feingepulverte Bittermandelkleie in kochendes Wasser ein und lässt einige Minuten kochen, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich leicht coliren, nicht aber filtriren lässt. Zusatz von Alkohol hebt die milchige Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht auf; Essig-

säure erzeugt einen nicht bedeutenden, jedoch voluminösen Niederschlag, der sich in der Ruhe absetzt. Eine klare, den Molken ähnliche Flüssigkeit wird erhalten, welche sich filtriren lässt; der auf dem Filter bleibende Rückstand lässt sich mit Wasser auswaschen. Behandelt man die feingepulverte Bittermandelkleie zur Entfernung des fetten Oeles mit Erdöläther und trägt die getrocknete Masse in kochendes Wasser, so erhält man durch Coliren eine milchige Flüssigkeit, die sich weder filtriren lässt, noch auf Zusatz von Essigsäure hell sich absetzt.

Da mit der wässerigen filtrirten Auflösung des Amygdalins die Eingangs dieser Arbeit beschriebene Behandlung mit Barythydrat erfolgen sollte, so wurde statt Essigsäure zur Fällung Schwefelsäure (20 Tropfen der verdünnten Säure) genommen, um damit alle Säure wieder zu entfernen.

Bittermandelkleie III. 25 Unzen bittere Mandeln gaben beim Auspressen $9\frac{3}{4}$ Unzen fettes Oel; der rückständige Kuchen wog $14\frac{3}{4}$ Unzen.

22. 32,5 Grm. dieser Bittermandelkleie gaben mit Barythydrat behandelt und durch Platinchlorid gefällt 1,330 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,726 Grm. Amygdalin.

23. 32,5 Grm. derselben Bittermandelkleie gaben auf dieselbe Weise behandelt 1,495 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,058 Grm. Amygdalin. Der Gehalt an Amygdalin ist aus 22. 2,726 Grm.

„ 23. 3,056 „

im Mittel 2,892 Grm.

Bittermandelkleie IV.

$25\frac{1}{2}$ Unzen bittere Mandeln gaben $10\frac{1}{4}$ Unzen fettes Oel

$25\frac{1}{2}$ „ „ „ „ $9\frac{3}{4}$ „ „ „

im Mittel 10 Unzen.

24. 30 Grm. Bittermandelkleie gaben auf die angegebene Weise behandelt 1,590 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,254 Grm. Amygdalin.

25. 30 Grm. derselben Bittermandelkleie gaben 1,592 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,258 Grm. Amygdalin.

Der Gehalt an Amygdalin berechnet sich

aus 24. zu 3,254 Grm.
„ 25. „ 3,258 „
im Mittel zu 3,256 Grm.

Bittermandelkleie V. $25^1/_2$ Unzen bittere Mandeln gaben $10^5/_8$ Unzen fettes Oel und $13^1/_2$ Unzen Farina.

26. 30 Grm. Bittermandelkleie gaben 1,610 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,294 Grm. Amygdalin.

27. 30 Grm. derselben Bittermandelkleie gaben 1,500 Grm. Platinsalmiak entsprechend 3,069 Grm: Amygdalin.

Der Gehalt an Amygdalin berechnet sich

aus 26. zu 3,294 Grm.
„ 27. „ 3,069 „
im Mittel zu 3,1215 Grm.

Bittermandelkleie VI. $25^1/_2$ Unzen bittere Mandeln gaben $10^1/_8$ Unzen fettes Oel und $14^5/_8$ Unzen Kleie.

28. 30 Grm. dieser Mandelkleie gaben 1,570 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,2128 Grm. Amygdalin.

29. 30 Grm. derselben Kleie gaben 1,555 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 3,182 Grm. Amygdalin.

Amygdalin berechnet sich

aus 28. zu 3,2128 Grm.
„ 29. „ 3,182 „
im Mittel zu 3,1974 Grm.

Die Versuche 22. bis 29. sind mit 4 verschiedenen Sorten bitterer Mandeln gemacht und zeigen unter sich eine genügende Uebereinstimmung.

Leider geht Zeit und Musse, theilweise auch Material mir ab, diese Arbeit weiter zu Ende zu führen, was ich mir auf später vorbehalten muss.

Es bleibt zu erforschen übrig, ob wirklich die Bestimmung des amygdalinsauren Baryts in Form von schwefelsaurem nicht Zahlen giebt, welche der aus dem Platinsalmiak berechneten Menge Amygdalin hinlänglich nahe

kommen. Während die ersten Barytbestimmungen stets ein Plus, oft das Doppelte, an Amygdalin ergaben, wurden bei den Versuchen 22. bis 27. nur zu geringe Mengen erhalten.

Versuch	22.	gab	0,093	Grm. schwefelsauren Baryt;
„	23.	„	0,340	„
„	24.	„	0,358	„
„	25.	„	0,670	„
„	26.	„	0,310	„
„	27.	„	0,370	„

Zahlen, welche oft kaum die Hälfte des aus dem Platinsalmiak berechneten Amygdalins gaben.

Dann ist durch Versuche nachzuweisen die Uebereinstimmung zwischen dem aus dem Platinsalmiak berechneten Amygdalin und dem aus der Blausäure berechneten. Diese müssen natürlich mit derselben Sorte Bittermandelkleie angestellt und jeder Verlust an Cyanwasserstoffsäure muss vermieden werden. Wollte man aus Destillationen im Grossen (d. h. mit 8—10 Pfd. Material) nach der durch Titrirmethode gefundenen Menge Cyanwasserstoff das Amygdalin berechnen, so würde das Resultat niemals übereinstimmen. Da das Amygdalin ein fast 17mal grösseres Atomgewicht besitzt als Cyanwasserstoff, so wird jeder Fehler in der Bestimmung des letzteren sich mit dieser Zahl multipliciren.

Ferner ist die durch kochendes Wasser erzielte Amygdalinlösung zu untersuchen, ob noch andere Stoffe und welcher Art in derselben vorhanden sind, die irgend einen Einfluss auf die Bestimmung des Amygdalins als Platinsalmiak haben könnten. Die überaus heisse Witterung dieses Sommers hat neben einer grossen Anzahl fast vergeblicher Versuche Zeit und Material aufgezehrt und muss ich mich für heute damit begnügen, nachgewiesen zu haben, wie auf einfachere Weise das Amygdalin in der Bittermandelkleie bestimmt werden kann. Den positiven Beweis, sowohl durch die Bestimmung des amygdalinsauren Baryts, so wie durch die im Bittermandelwasser bestimmte Menge Blausäure muss ich mir für später vorbehalten.

Ueber die Ursache der allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen;

von

G. C. Wittstein.

Wiederholt vorgekommene chemische Scheidungen von Gemengen und Legirungen edler Metalle, welche theils aus den bei Anfertigung künstlicher Gebisse abgefallenen Feilspänen, theils aus Bruchstücken alter Gebisse bestanden, gaben mir Gelegenheit, einige Erfahrungen zu sammeln, welche der Veröffentlichung nicht unwerth sind und unter denen die Erkennung der Ursache der bekannten allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen obenan stehen dürfte.

Diese Abfälle bestanden regelmässig im Wesentlichen aus Platin, Gold, Palladium und Silber (diese beiden immer als Legirung), gering verunreinigt durch Iridium, Eisen und Kupfer und vermengt mit Bruchstücken emaillirter Zähne, Sand und sonstigem Schmutze. Dass sie auch Osmium, und zwar in nicht unbedeutender Menge enthielten, wurde erst gegen Ende der Arbeiten zufällig erkannt, denn die Gegenwart dieses Metalles im verarbeiteten Platin zu vermuthen, lag kein Grund vor.

Die Quantitäten solcher Abfälle, welche ich jedesmal unter Händen hatte, waren verschieden, betrugen jedoch nie weniger als 3 Unzen und zuweilen nahe an 2 Pfund; ein Gemenge letzterer Art z. B. lieferte $16\frac{1}{2}$ Unzen Platinsalmiak und aus diesem über 7 Unzen Platin, 5 Unzen Silber, $4\frac{1}{2}$ Unzen Gold und $1\frac{1}{2}$ Unzen Palladium. Die meisten Zahnärzte verkaufen dergleichen Abfälle an Reisende um einen von diesen nach dem Augenmasse festgesetzten Preis; diejenigen aber, welche sich auf ihren Vortheil besser verstehen, lassen die Metallabfälle für eigene Rechnung scheiden.

Die Extraction der einzelnen Metalle aus diesen Abfällen habe ich stets auf folgende Weise ausgeführt:

1. Zuerst wurden die Abfälle in eine dünne flache Porcellanschale geschüttet, diese über ein mässiges Kohlenfeuer gestellt und sobald der Boden der Schale schwach glühte, ihr Inhalt mit einem blanken eisernen Spatel fleissig umgestochen. Diese Operation bezweckte die Zerstörung aller vorhandenen organischen Materien (Holzsplitter, Wachs etc.) ohne ein Zusammenschmelzen einzelner Theile zu veranlassen, und konnte nach einer Viertelstunde als beendigt angesehen werden.

2. Der wieder erkaltete Inhalt der Schale wurde (bei kleineren Mengen) in einem Setzkolben oder (bei grösseren Mengen) in eine tubulirte Retorte gethan — das eine oder andere Gefäss so geräumig, dass die darin zu behandelnden Materialien nicht mehr als den vierten Theil ihres Inhalts einnahmen — mit dem doppelten Gewichte reiner Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. übergossen und im Sandbade einer mässigen Kochung unterworfen. War eine Retorte genommen, so wurde sie mit einer Vorlage verbunden und diese während der Operation abgekühlt. Sobald die Entwickelung braungelber Dämpfe ganz oder fast ganz aufgehört hatte, goss man eine neue kleine Portion Salpetersäure hinzu und wartete ab, ob abermals braungelbe Dämpfe auftreten würden; im verneinenden Falle wurde die Einwirkung der Säure als beendigt angesehen, im bejahenden fuhr man mit der Digestion fort und stellte später die Probe mit einer neuen Portion Säure nochmals an; diese zweite Probe erwies sich aber immer und die erste Probe fast immer als überflüssig.

Der Inhalt des Glasgefässes wurde mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt, filtrirt, der ungelöst gebliebene Antheil gewaschen, getrocknet und einstweilen bei Seite gelegt.

a) Die so erhaltene Lösung war tief braungelb; sie enthielt alles Silber, Palladium, aber auch Platin, da, wie bekannt, letzteres Metall bei Gegenwart von Silber in Salpetersäure nicht unlöslich ist.

Das Silber fällte man durch Salzsäure und reducirte es aus dem Chlorsilber durch Erhitzen mit dem gleichen Gewichte calcinirter Soda im hessischen Tiegel.

Die vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit engte man möglichst weit ein, setzte eine ausreichende Menge Salmiak und nach dessen Lösung das Fünffache des Ganzen Alkohol von 92 Proc. hinzu, um das Platin als Platinsalmiak niederzuschlagen. Derselbe (er besass meist eine ziegelrothe Farbe, enthielt also Iridium) wurde nach dem Absetzen mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in metallisches Platin (*a*) verwandelt.

Die vom Platinsalmiak getrennte Flüssigkeit wurde durch Kochen von allem darin befindlichen Weingeist befreit, die freie Säure durch kohlensaures Natron abgestumpft, das Palladium durch Quecksilbercyanid gefällt und der Niederschlag geglüht.

Da die vom Cyanpalladium getrennte Flüssigkeit noch ziemlich gelb gefärbt erschien, so war zu vermuthen, dass sie noch etwas Platin enthielt, was sich bei näherer Prüfung auch bestätigte. Um diesen Rest Platin gleich vollständig zu erhalten, digerirte man die Flüssigkeit mit Zinkblech in gelinder Wärme. Dadurch liess sich natürlich nicht vermeiden, dass auch das Quecksilber des im Ueberschuss zugesetzten Quecksilbercyanids, so wie das aus den Metallabfällen durch die Salpetersäure aufgelöste Kupfer mit niederfielen; ferner schied sich zuletzt auch etwas Eisenoxyd oder basisches Eisenoxydsalz (des Eisens der Metallabfälle) aus, und endlich musste der Niederschlag auch das im angewandten Zink etwa vorhandene Blei *) enthalten. Alle diese Beimengungen des gefällten Platins liessen sich jedoch, nachdem der schwarze Absatz ausgewaschen war, durch Digestion desselben mit verdünnter Salpetersäure leicht entfernen und gleichzeitig verschwanden dadurch auch die kleinen Fragmente angefressenen Zinkblechs, welche mit in den Ab-

*) Man sehe Wittstein's Vierteljahrsschrift, X. 214.

satz gelangt waren. Bei der Schwierigkeit, das schwarze Metallpulver, welches sich auf dem Zink festgesetzt hatte, vollständig von demselben wieder abzuspülen, blieb mitunter nichts weiter übrig, als selbst grössere Zinkstücke mit in die Salpetersäure zu bringen. Das so von den übrigen Metallen befreite Platin (β) wurde endlich ausgeglühet.

b) Den bei der Behandlung der Metallabfälle mit Salpetersäure ungelöst gebliebenen Antheil, worin noch alles Gold und das meiste Platin sich befand, digerirte man anhaltend mit seinem sechsfachen Gewichte starken Königswassers (aus 1 Gewth. Salpetersäure von 1,33 und 3 Gewth. Salzsäure von 1,13 bestehend), wobei nur noch die kieseligen Zahnbruchstücke und grössere Stücke Platin zurückblieben. Letztere ebenfalls in Lösung zu bringen, war im vorliegenden Falle um so weniger nöthig, als sie sich aus dem Rückstande leicht herauslesen liessen.

Die tief braungelbe Lösung wurde weit eingeengt, mit Salmiak und Alkohol versetzt, der ausgeschiedene Platinsalmiak gesammelt und derselbe durch Glühen in metallisches Platin (γ) verwandelt.

Aus der von dem Platinsalmiak getrennten Flüssigkeit schlug man, nachdem der Weingeist verjagt war, das Gold mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul nieder.

Die vom Golde abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch etwas Platin, wurde daher wie oben in *a*) mit Zink behandelt, die schwarze Ausscheidung durch Salpetersäure vom anhängenden Kupfer, Eisen und event. Blei befreit und das so gereinigte Platin (δ) ausgeglüht.

Wenn das Palladium der Metallabfälle nicht vollständig in die Salpetersäure, womit dieselben zuerst behandelt worden waren, übergegangen wäre, so hätte der Rest in das Königswasser gelangen müssen und würde dann als Chlorür zwar der Zersetzung und Fällung durch den Eisenvitriol (bekanntlich reagirt derselbe wohl auf das salpetersaure Palladiumoxydul, nicht aber auf das Palladiumchlorür), jedoch nicht derjenigen des metalli-

schen Zinks entgangen, folglich mit in die letzterhaltene schwarze Ausscheidung und selbstverständlich auch in Salpetersäure, welche zur Reinigung derselben diente, gekommen sein. Die zu dieser Reinigung verwendete Salpetersäure zeigte indessen keine auf die Gegenwart von Palladium deutende braune oder bräunliche Färbung, sondern stets nur eine schwach blaugrüne (von Kupfer).

Platin wurde also auf dem beschriebenen Scheidungswege vier Mal gewonnen, und zwar zwei Mal (α und γ) zunächst als Platinsalmiak und zwei Mal (β und δ) sogleich als Metall.

Bei der Umwandlung beider Platinsalmiake in Platin durch Glühen (in einem Platintiegel) fiel es mir auf, dass der Inhalt des Tiegels, als er sich bereits in Rothglühhitze befand, noch immer Dämpfe ausstiess, während der reine Platinsalmiak, um völlig zersetzt zu werden, kaum bis zu jener Temperatur gebracht zu werden braucht. Da das Dampfen selbst nach viertelstündigem Glühen noch ungeschwächt fortdauerte, prüfte ich den Dampf durch den Geruch und erkannte nun sogleich an seiner scharfen stechenden Wirkung die Osmiumsäure. Ein den Tiegel während des Glühens unvollständig schliessendes Uhrglas beschlug sich allmälig mit einem weissen krystallinischen Anfluge, welcher nicht allein denselben Geruch ausstiess, sondern auch, mit einer Auflösung von Eisenvitriol, so wie von schwefligsaurem Natron betupft, schwarz wurde. Dass die erwähnten Dämpfe Osmiumsäure seien, konnte mithin keinem Zweifel unterliegen. Das Dampfen dauerte ziemlich lange und hörte bei einem Quantum von kaum 100 Gran rückständig gebliebenen Platins erst nach mehr als 1 Stunde auf.

Es war hiernach vorauszusehen, dass die beiden sogleich als Metalle erhaltenen Proben Platin (β und δ) ebenfalls Osmium enthalten würden, und bestätigte sich dies auch.

Leider wurde versäumt, eine jede Probe solchen bis zum Glühen gebrachten Platins vor dem weitern Erhitzen

bis zum Aufhören des Dampfens, zu wägen, um den dabei erlittenen Gewichtsverlust und dadurch den Gehalt an Osmium kennen zu lernen. Nur einmal geschah dies mit 92 Gran, welche nach fast einstündigem Glühen nur noch 87 Gran wogen, mithin über 5 Proc. (Osmium) verloren hatten.

Wenn nun schon die hierdurch — meines Wissens zuerst — constatirte Thatsache von einem nicht unbedeutenden Gehalte des verarbeiteten Platins an Osmium an sich von Wichtigkeit ist, so gewinnt sie noch dadurch an Interesse, dass sie zugleich auch die bekannte allmälige Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen erklärt. Dass diese Gewichtsabnahme immer nur eine sehr unbedeutende, einige Milligramm betragende ist, liegt offenbar in der compacten Beschaffenheit des Metalles, dessen Osmium bloss an der Oberfläche, d. h. da, wo es dem oxydirenden Einflusse der Luft unterliegt, entweichen kann und schon unter den Händen des Fabrikanten, in Folge wiederholten Ausglühens, wenigstens zum Theil entwichen sein muss.

Mit dieser allmäligen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen hängt sicherlich ihr allmäliges Sprödeund Brüchigwerden zusammen, denn durch das Entweichen des Osmiums wird der Zusammenhang der kleinsten Theilchen des Platins gelockert und unterbrochen.

Es bleibt jetzt noch die auf den ersten Blick räthselhafte Anwesenheit des Osmiums in denjenigen beiden Quantitäten von Platin (α und γ), welche aus Platinsalmiak erhalten worden waren, zu erklären übrig. Sowohl in der salpetersauren als auch in der salpeter-salzsauren Lösung befand sich das Osmium als Säure (OsO^4). Der zur vollständigeren Fällung des Platinsalmiaks angewandte Alkohol wirkte reducirend auf die Osmiumsäure, diese entweder gleich zu sich ausscheidendem Metall oder zu osmiger Säure (OsO^3) zurückführend, welch' letztere bei der Gegenwart überschüssigen Salmiaks Gelegenheit hatte, essigsaures Ammoniak zu bilden, das aber in Alkohol

unlöslich ist und sich mithin dem Platinsalmiak beimengte. Der zersetzende Einfluss des Alkohols erstreckte sich indessen nur auf einen Theil der vorhandenen Osmiumsäure, denn die beiden andern, aus den Mutterlaugen durch Zink niedergeschlagenen Portionen Platin (β und δ) enthielten ebenfalls Osmium.

Agriculturchemische Notizen;

von

Dr. H. Boehnke-Reich.

Der Kalk ist ein wichtiges und wesentliches Nahrungsmittel der Pflanzen, bildet oft einen bedeutenden, ja hauptsächlichen Gemengtheil des Bodens, und wo er in demselben fehlt oder nur in geringer Menge vorhanden ist, tritt häufig Unfruchtbarkeit der Aecker als Folge davon auf. Der kohlensaure Kalk ist dasjenige Material, welches bei der eigentlichen, freilich einseitigen Kalkdüngung in Anwendung kommt.

In Pommern finden sich ziemlich häufige Lager von sogenanntem Wiesenkalk, von welchem ich einige Vorkommnisse aus der Umgegend von Regenwalde speciell auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk zu untersuchen Gelegenheit hatte. Ueber den Gang der Analyse habe ich nur zu erwähnen, dass die Bestimmung der Kohlensäure, die dann auf kohlensauren Kalk berechnet wurde, mittelst des von Scheibler in Stettin construirten sehr empfehlenswerthen Apparats ausgeführt wurde.

Wiesenkalk von der Schmiedewiese. Bildet lockere Ballen, dunkelgrau mit schwarzen Partikeln und vielen Pflanzenresten.

Hygroskopisches Wasser	5,79 Proc.
Chemisch gebund. Wasser u. humose Substanz	23,78 „
Kohlensaurer Kalk	56,51 „
Gyps (kaum 1 Proc.), Talkerde, Sand, Thon	13,92 „
	100,00.

Wiesenkalk vom Krähenberge. Zusammengeballt, hellgrau, mit zahlreichen Pflanzenresten, enthielt:

Kohlensauren Kalk... 66,40 Proc.

Wiesenkalk von einem Gute. Staubig, hellgrau, mit wenig Pflanzenresten, enthielt:

Kohlensauren Kalk ... 70,99 Proc.

Auf diesem Gute, das seit Generationen im Besitze derselben Familie ist, wurde der Beweis geliefert, dass Pietät und blindes Vertrauen auf die Ansichten und Methoden der Voreltern bei der Landwirthschaft nichts weniger als segensreich sei. Irgend ein Ahn hatte den Ausspruch gethan, dass eine auf dem Terrain des Gutes sich findende Erde Mergel sei, und seitdem wurde mit derselben unverdrossen gemergelt. Dem gegenwärtigen Besitzer schien die Sache doch nicht so recht plausibel, besonders da die Erfolge durchaus nicht befriedigten, und er gab den sogenannten Mergel zur Untersuchung. Diese ergab einen **eisenschüssigen sandigen Lehm** von der Zusammensetzung:

Wasser und Humus	2,08 Proc.
Kohlensaurer Kalk	2,49 „
Schwefelsaurer Kalk.....	0,76 „
Kohlensaure Magnesia.....	0,87 „
Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde	7,80 „
Sand, Thon	86,00 „
	100,00.

Steigt in dem Kalke der Gehalt an Thon und Sand, so geht er in Mergel über, der in lockern, erdigen Lagern und Anschwemmungen sich findet und oft schon an und für sich einen guten Ackerboden bildet. Je nach dem Vorwalten des einen oder andern Gemengtheiles unterscheidet man Thon-, Kalk- und Sandmergel mit sehr variabelm Gehalte an kohlensaurem Kalk. Ein **Sandmergel** im Weichbilde von Regenwalde, der für einen schweren Boden verwendet werden sollte, ergab die Zusammensetzung:

Kohlensauren Kalk	3,102 Proc.
Talkerde, Sand, Thon u. s. w.	96,898 „
	100,000.

Das Mergeln damit wurde unterlassen, da für jeden Morgen Landes circa 40 zweispännige Fuhren des Mergels erforderlich und die Kosten zu bedeutend waren, weshalb der Besitzer sich nach einem andern billigern und wirksamern Beidünger umsah.

Ein Sandmergel, Diluvialsand aus der Gegend von Treptow an der Rega, enthielt ab und zu eingestreute Reste von Muschelschalen. Die mechanische und chemische Analyse ergab:

Kies.....	4,72 Proc.		
Grand	9,79 „	Kohlensauren Kalk	9,172 Proc.
Groben Sand	13,71 „	„ „	9,105 „
Feinen Sand	71,78 „	„ „	4,717 „
	100,00.		

Das Gemenge von Grand, grobem und feinem Sand enthielt 5,531 Proc. kohlensauren Kalk.

Liegt unter der Ackerkrume oder dem ruhenden Boden eine Schicht von ganz anderer Zusammensetzung als die Decke, so heisst dieselbe Untergrund, der, wenn er dem Durchsickern des Wassers Widerstand leistet, als undurchlassender Grund bezeichnet wird. Uebt dieser durch seine Lage schädlichen Einfluss auf die Erträge der Aecker aus, so giebt er den gewöhnlichen Anlass zur Anlage von Drainage.

Auf einem Gute bei Regenwalde hatte sich in weiter Ausdehnung und grosser Mächtigkeit ein solcher Untergrund gebildet, eine felsenharte Verkittung von Sand durch Eisenoxyd, also eine Art Raseneisenstein, die mit dem Namen Ortstein bezeichnet wurde. Von der Drainage wollte der Besitzer, ich weiss nicht aus welchen Gründen, abstehen, dafür hatte er die Absicht, ein Eisenhüttenwerk auf den Ortstein zu gründen, das sich aber wohl schwerlich rentiren dürfte.

Der Ortstein ist sehr cohärent, dunkelbraunroth mit schwarzen Einsprengungen. Bei der Behandlung mit Salzsäure entwickelte sich Chlor, was auf einen Gehalt an Mangan deutet, der sich auch bestätigte. Die Analyse ergab:

Kalk	1,13	Proc.
Talkerde	1,60	„
Manganoxyd	0,24	„
Eisenoxyd	7,14	„
Phosphorsäure	2,44	„
Sand	87,45	„
	100,00.	

Pharmaceutische Notizen;

von

C. Feldmann in Wildungen.

Bessere Bereitung und damit besseres Erhalten einiger destillirter Wässer.

Wenn man die zu verwendenden Vegetabilien, als *Chamomilla, Foeniculum, Herbae*, vorzüglich aber *Flor. Sambuci* — auch wenn sie abgesiebt waren — schwach rüttelt und sich so stellt, dass man Sonnenstrahlen oder eine andere Beleuchtung vor sich hat (die Substanz also zwischen sich und der Beleuchtung), so sieht man förmliche Staubwolken aufsteigen quasi sich verflüchtigen; schüttet man jene Substanzen ohne Weiteres in die Blase, so füllt sich diese, wie auch der Helm, mit jenem Staube, das Destillat wird staubhaltig, es muss sich um so eher zersetzen und dies geschieht auch; sind auch die Staubkörperchen verschwindend klein — sie sind jedoch zu Milliarden da und daher nicht ohne Einfluss auf das Destillat.

Benetzt man nun die Substanzen hinreichend mit Wasser — also eine kleine Arbeit — so hört jenes Stäuben auf und die Destillate halten sich um so besser.

Krahn — billiger und praktisch für Decantir-Gefässe etc. — Sehr häufig, fast immer sind die Ausfluss-Oeffnungen an den Decantir-Gefässen so schlecht geformt, (ohne Wulst und ohne nach unten gebogen zu sein), dass regelmässig die Flüssigkeit an den Gefässen herunterläuft. Um dieses zu umgehen, nimmt man zwei Schreibfeder-Kiele (das eigentliche Horn), eins derselben wird auch als ein 1—2 Zoll langes Rohr am spitzen Ende abgeschnitten und in den durchbohrten Kork des Decantir-Gefässes eingepresst; der andere Kiel bleibt ganz und dient so als dichter und selbst für Alkalien und Säuren fast unangreifbarer Verschluss, der als Hahn kaum zu ersetzen ist.

Filtrirstäbe, saubere, fast nichts kostende und für die meisten Zwecke sehr praktische sind: die unzerschnittenen (circa 12—18 Zoll langen) Hölzchen resp. Stäbchen der Schwefelholz-Fabrikanten; Letztere geben sie gern ab; in den Probenkästen der Utensilien-Fabrik von Faubel & Comp. in Cassel figuriren sie bereits zu Nutz und Frommen der Apotheker; wer sie einmal benutzt hat, wird sie ferner ungern entbehren.

Einsammeln der Ameisen. Eine leichte und spassige Methode (die nur Ameisen, ohne Holz- und Erdtheile liefert), ist folgende: Man erbittet sich von seiner Ehehälfte eine wo möglich neue und damit noch recht glatte Sandschaufel (jenes 1 Fuss breit und $^3/_4$ Fuss lange Instrument von Weissblech, welches bestimmt ist, den Kehricht der Stube aufzunehmen und zu expediren), der Griff derselben wird mit einer kleinen Wulst von Heftpflaster umgeben und hierauf einige Tropfen eines stark riechenden Oeles (z. B. *Ol. Tereb.* oder *Ol. Petrae*) gegeben, als Schutzwehr gegen die anstürmenden Thiere; dieses und ein geräumiger Zuckerhafen sind die beiden Fanginstrumente. Man wählt nun grosse mächtige Haufen, böscht sie nach einer Seite schräg ab, stört an der Spitze des Kegels des Haufens und mit einer unbändigen Wuth stürzen sich die Thiere auf die

abschüssige Böschung; hier nun wird jene Schaufel schräg und glatt angelegt und im Nu rutschen auf dieser Tausende zusammen; durch ein rasches und mehrmaliges Hin- und Herschwenken der Schaufel werden die Ameisen zu einem Knäuel concentrirt und als Knäuel in das zur Seite stehende Glasgefäss rasch geschüttet. 1 bis 2 Unzen Ausbeute — nur Ameisen — sind das Werk einiger Secunden.

Ueber die wurmtreibenden Calomel-Pastillen;

von

H. Bonnewyn,
Apotheker in Brüssel*).

Oefters habe ich bemerkt, und mehre ausgezeichnete Praktiker haben dieselbe Beobachtung gemacht, dass die Anwendung der *Pastilles vermifuges au Calomel*, wie sie in unsern Pharmakopöen angegeben sind, bei Kindern Vergiftungszufälle hervorbrachten, die zwar gewöhnlich nur leichterer, oft aber auch ernsterer Natur waren. Diese Zufälle bestanden in mehr oder weniger reichlichem Speichelfluss, einer mercuriellen Mundentzündung und in gewissen intensiven Fällen in beunruhigendem Erbrechen. Diese Fälle konnten nicht allein auf einer individuellen Prädisposition beruhen. Indem ich über die Art und Weise der Bereitung dieser Pastillen nachdachte, gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass in ihr die Ursache der schlechten Wirkung des Mittels zu suchen sei. In der That, diese Tabletten, bereitet mit Zucker und Gummi, erhärten nach Verlauf einer gewissen Zeit in einem solchen Grade, dass sie sich schwierig zu Pulver zerreiben lassen. Diese harte Beschaffenheit der Pastillen bewirkt, dass dieselben im Magen nur sehr langsam aufgelöst werden. Kleine Men-

*) Vom Herrn Verfasser im Separatabdruck mitgetheilt und übersetzt von H. Ludwig.

gen des Mittels, mit den Säuren des Magensaftes in Berührung, werden nach und nach aufgelöst und es tritt Intoxication ein, anstatt der purgirenden Wirkung, die man hervorzurufen beabsichtigte. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, erlaubte ich mir, diese wurmtreibenden Calomel-Pastillen in ein sehr zartes Pulver zu zerreiben und constatirte nun, dass, in dieser Weise angewendet, sie niemals Symptome von Mercurialvergiftung hervorriefen.

Man könnte den Zucker und das Gummi durch andere, weniger leicht erhärtende Mittel ersetzen. Seit einiger Zeit bereite ich *Pastilles vermifuges au Calomel*, sei es mit Manna und Zucker, sei es mit Gummipaste. Die erste Art der Bereitungsweise scheint mir die vorzüglichere, weil Manna ebenfalls purgirt, die Absorption des Calomels verhindert und zur Abführung der Würmer mit beiträgt. Die so bereiteten Tabletten erlangen niemals die Härte der gewöhnlichen gummihaltigen Tabletten, haben den Vortheil, sich im Munde leicht zu lösen, angenehm zu schmecken und werden von den Kindern selbst mit Vergnügen genommen.

Ich glaube deshalb, dass es gut wäre, die gegenwärtigen gummihaltigen Calomel-Pastillen aus unsern Pharmakopöen zu entfernen und den Zucker und das Gummi durch passendere Mittel zu ersetzen oder eine gewisse Menge von gereinigtem chlorsaurem Kali hinzuzufügen, zu dem Zwecke, der Salivation und den Zufällen zuvorzukommen, welche ich oben angeführt habe. (*Auszug aus Journal publié par la Société des Sciences méd. et nat. de Bruxelles.*)

Ein Vorlesungsversuch;

von

K. Kraut.

Man wickelt einen Platindraht von 0,5 Millim. Dicke 15 bis 20 Mal um eine Bleifeder, so dass eine Spirale

entsteht, mit deren einem Ende man einen langen Flaschenkork der Quere nach durchsticht und umwickelt. Diese Spirale wird in ein weithalsiges, auf dem Drahtnetz über der Lampe stehendes Kochglas von 450 C.C. Inhalt gehängt, in welches man Ammoniakwasser von 20 Proc. giesst, so dass die Spitze der Spirale über der Flüssigkeit hängt. Andererseits verbindet man die Ausströmungsöffnung eines mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers mit einem gebogenen Glasrohre von 10 Millim. lichter Weite, welches wenig in die Flüssigkeit eintaucht. Bringt man nun die Platinspirale zum Glühen und lässt Sauerstoff eintreten, so geräth das Platin in weit lebhafteres Glühen und füllt das Kochglas zunächst mit weissen Dämpfen von salpetrigsaurem Ammoniak, dann mit intensiv rothen von salpetriger Säure; auch belegt sich das Glasrohr, welches das Sauerstoffgas einleitet, meist mit einer dicken Kruste von salpetrigsaurem Ammoniak. Erwärmt man jetzt das Ammoniakwasser, so entzündet sich das Gemenge von Ammoniak und Sauerstoffgas mit lebhafter, aber völlig gefahrloser Explosion, dadurch die Platinspirale bis unter die Temperatur abkühlend, bei welcher sie sichtbar glüht. Nach wenigen Augenblicken erhitzt sich die Spirale aufs Neue bis zum Hellrothglühen, entzündet das Gasgemenge wieder und so fort, so dass sich der Versuch beliebig oft wiederholen lässt. Bei sehr raschem Einleiten des Sauerstoffs brennt derselbe unter der Flüssigkeit einige Zeit; er brennt dauernd, dabei den langgezogenen Ton der chemischen Harmonica erzeugend, wenn man die Einströmungsöffnung unmittelbar über das Ammoniakwasser und ganz nahe der Spirale stellt. Es hängt dann die Sauerstoffammoniakflamme als eine grüngelbe Blase an der Oeffnung des Glasrohrs, welche sich, ohne zu erlöschen, auf und ab bewegen lässt. Der Kork, welcher die Platinspirale trägt, darf nur der Quere nach über die Oeffnung des Kochglases gelegt werden, da er bei den Explosionen häufig theilweise herausgeschleudert wird.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber ein in einem alten hellenischen Grabe aufgefundenes Silbergefäss und über eine schwarze Schminke;

von

Dr. X. Landerer.

In den alten hellenischen Gräbern wurden und werden noch jetzt neben andern Gegenständen auch goldene Geschmeide aufgefunden, woraus hervorgeht, dass die Frauen sich solcher als Schmuckgegenstände während ihres Lebens bedienten. Es finden sich Ohrgehänge, Halsverzierungen, Armbänder, Bracelets, Kopfschmuck und sogar Goldfäden, die einem aus Goldfäden gewebten Schleier angehört haben dürften. Auf dem Kopfe einer Frau fand sich ein Kranz, der aus lauter Goldblättern bestand, und man konnte die Furchen und Eindrücke der Blattnerven, die durch eine Presse hervorgebracht waren, sehen. Goldene Ringe mit Edelsteinen, die aus Achat, Onyx, Sardonix, Opal bestanden, finden sich noch heutzutage, weniger in Athen, als in dem reicheren Korinth, wo der Luxus sich auf der höchsten Stufe befand. Höchst selten jedoch finden sich Gegenstände aus Silber, mit Ausnahme von Münzen. Im Fall dieselben auch existirten, woran nicht zu zweifeln ist, indem das Silber wegen seines Glanzes das Lieblingsmetall der Alten war, so ist es wahrscheinlich durch die Nachlässigkeit Desjenigen, der die Ausgrabungen anstellte, zu Grunde gegangen, da sie keinen Glanz mehr zeigten, nicht berücksichtigt worden, wie nachstehender Fall beweisen dürfte.

In einem alten Grabe wurden eine Menge Thongefässe aufgefunden und in einem derselben ein Gefäss, welches die Form eines kleinen Bechers, *Cyathus* genannt, besass. Dieses Gefäss, das keine Spur eines Metallgehaltes zeigte, und nicht den geringsten Glanz hatte, sah aus, als ob es aus einer weissen Thonmasse gefertigt sei. Dasselbe war, als es aus dem Grabe genommen wurde, wobei ich selbst gegenwärtig war, grauweiss, nahm aber schon nach mehreren Stunden eine violette und nach einigen Tagen ein dunkel-schwarzbraune Farbe an. Dieser sonderbare Farbenwechsel blieb im ersten Augenblicke eine unerklärliche Erscheinung. Da ich keinen Stoff kannte oder mir denken konnte, der einer solchen Farbenveränderung unterworfen ist, mit Ausnahme des *Chlor*silbers, so kam ich auf den Gedanken, ob das Gefäss nicht ein silbernes gewesen sein dürfte. Zugleich war dasselbe sehr mürbe und zerbrechlich, so dass es durch das Berühren und das Hin- und Hergeben von Hand zu Hand zerbröckelte. Ein Theil dieses Gefässes wurde mit kaustischem Ammoniak in Digestion gesetzt und dadurch eine Chlorsilberlösung in Ammoniak erhalten, aus der sich durch Kupfer und Zink metallisches Silber darstellen liess; auch durch andere Reagentien liess sich die Gegenwart des Silbers ausser Zweifel stellen, so dass dieses Gefäss ein silbernes gewesen war. Von Kupfer liess sich keine Spur darin auffinden.

Was nun die Umwandlung dieses aus metallischem Silber getriebenen Gefässes in Chlorsilber und Silberoxyd betrifft, so dürfte auch diese nicht so schwer zu erklären sein, wenn man in Betracht zieht, dass dieses Gefäss wenigstens 2000 Jahre lang in dem Grabe gelegen hatte, und unterirdische und Regen-Wässer, welche in dem Erdreiche Chlor- und andere Salzverbindungen auflösen, in diesem nur wenige Fuss unter dem Erdboden befindlichen, nur mit Stein- oder Marmorplatten bedeckten Grabe damit in Berührung kommen und so eine Zersetzung dieser Salze bewirkt wird.

Das Auffinden dieses Gefässes gehört zu den grössten archäologischen Seltenheiten.

Vor einiger Zeit wurde auch ein schwarzer, mehr grauer Griffel aufgefunden, welcher, da sich noch andere zur Cosmetik dienende Gegenstände in demselben Grabe fanden, wahrscheinlich zum Schwärzen der Augenbrauen der Damen benutzt wurden. Als schwarzfärbender Bestandtheil zeigte sich Kohle mit Schwefelantimon, das sich mit Gewissheit nachweisen liess. Dass die alten Hellenen dieses Metall kannten, ohne jedoch zu wissen, woher dasselbe gebracht wurde, geht aus dem griechischen Namen desselben, *Stimmi*, hervor, indem man das Schwarzfärben der Augenbrauen *Stimmiasma* nannte.

Vor vielen Jahren wurde in Sparta, am Fusse des Menelaus-Gebirges, ein Grab aufgefunden und in einem kleinen Gefässe ein solches Schminkmittel, welches aus Sb + S bestand.

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient;

von

Demselben.

Die Kinderlosigkeit ist im Oriente eine Qual für die Frauen, die sich Kinder wünschen, zudem da es im griechischen Ritus Gebete und Wünsche giebt, um den Neuvermählten Nachkommen zu erbitten. Es giebt auch Gebete, die von den Geistlichen für kinderlose Frauen gebetet werden. Aus diesen Gründen und den im Orient herrschenden Vorurtheilen nehmen solche Frauen zu einer Menge von Heil- und Geheimmitteln ihre Zuflucht. Namentlich sind es Hebammen und alte empirische Aerzte, die diesen Frauen Pessarien empfehlen, welche oft aus den reizendsten und giftigsten Substanzen zusammengesetzt werden. Seit einigen Jahren sind mehrere Frauen gestorben, die zu solchen Mitteln ihre Zuflucht nahmen. Dieser Missbrauch kommt heutzutage

mehr auf den Dörfern im Oriente, als in Griechenland vor. Im Volke existirt die Meinung, dass es Pflanzen gebe, welche innerlich genommen, Unfruchtbarkeit bei den Frauen zu erzeugen im Stande seien. Dieselben nennt man *Ateknochorton*, von *Ateknia*, Kinderlosigkeit, und *Chorton*, Kraut, Pflanzen für die Unfruchtbarkeit. Die Pflanze, welche diese Eigenschaft besitzen soll, ist *Ceterach officinarum*, *Asplenium Ceterach*, von Dioscorides *Haemionon mularia*, auch *Asplenon*, *Asplenion* und *Skolopendrion* genannt. Den ersten Namen hat es vom Maulesel, weil es, von Weibern genossen, die Unfruchtbarkeit, τὸ ἀγονεῖν, befördern sollte. Die Pflanze wird entweder von den Frauen selbst genommen, oder ihnen beigebracht, damit sie unfruchtbar bleiben. Aus Dioscorides ist zu ersehen, dass der Glaube an die Wirkung dieser Pflanze aus den ältesten Zeiten stammt. Das Wort *Ceterach* ist aus dem Arabischen und soll etwas Sonderbares bedeuten.

Vor einiger Zeit ist mir ein Volksheilmittel bekannt geworden, das in jeder Beziehung sonderbar ist. Dass sich die Schlangen enthäuten, ist bekannt, und diese Schlangenhaut, *Exuviae Serpentum*, zu finden, hält nicht schwer. Ich fand dieselbe gewöhnlich — warum kann ich nicht angeben — unter *Passerina hirsuta*, oder auch unter *Poterium spinosum*. Das Volk nennt diese Haut gewöhnlich „Hemd der Schlange", indem sie dieselbe wie der Mensch das Hemd auszieht. Im Orient wird sie zu Asche gebrannt und diese für ein Heilmittel gegen chronische Fieber gehalten. Dasselbe wird in Form eines Electuariums oder als Pulver gegeben.

Tsesmene nennt man im Oriente einen Samen, der aus Egypten kommt. Man hält denselben für ein sicheres Mittel zur Wegbeizung von Hornhautflecken. Derselbe wird im möglichst feinsten Zustande, mit Kandiszucker vermischt, in das Auge geblasen; oder er wird zuvor mit Citronensaft gekocht, getrocknet und mit Kandiszucker vermischt als feines Pulver ebenso verwendet.

Dieser Samen stammt von einer *Cassia* ab und wird seiner Heilkraft wegen sehr theuer bezahlt.

Es ist bekannt, dass das Erbrechen der Schwangeren ein sehr unangenehmes Leiden ist und die von den Frauen selbst als Hausmittel genommenen Mittel, als auch die von den Aerzten verschriebenen Medicamente nicht viel helfen. Es sind grösstentheils aromatische Mittel, so wie *Lignum Quassiae,* die gegen dieses Leiden im Rufe stehen. Unter den in neuerer Zeit aufgetauchten Heilmitteln befindet sich das *Oxalate of Cerium, Cerium oxydatum oxalicum.* Ich hatte mir dasselbe verschafft und nach Mittheilung von mir befreundeten Aerzten ist dieses Medicament gegen das Uebel sehr wirksam. Dasselbe kann in folgender Form in Dosen von 1 bis 2 Gran mit Nutzen gegeben werden:

Rec. Oxalat. Cerii oxydat. Gr. 2
Elaeos. Aurant. seu Menthae Gr. 10
M. D. l. D. Nro. XII.
Omni bihorio pulvis assumenda.
Contra vomitos gravidarum.

Im Peloponnes existirt ein empirischer Arzt, der sich seit vielen Jahren mit der Heilung von Augenkrankheiten beschäftigt und sich durch seine glücklichen Heilungen einen grossen Ruf erworben hat. Derselbe befasst sich jedoch ausschliesslich mit Heilung von Ophthalmien, Conjunctivitis, Blepharitis, so wie von Hornhautflecken und ähnlichen Exsudaten der Cornea. Sein Hauptmittel besteht in der Anwendung von *Parietaria diffusa,* die in Griechenland häufig vorkommt. Absude dieser Pflanze dienen als Collyria gegen Augenentzündung, besonders jedoch Eiweiss, das in diesen Absuden hart gesotten und auf die entzündeten Augen gebunden wird, bis die Entzündung vollkommen beseitigt ist. Gegen Hornhautflecken besitzt derselbe ein Pulver, welches er den Patienten auf die Flecke und Narben bläst; dasselbe besteht nach einer Untersuchung, die ich im Auftrage des Staats-Procurators machte, aus *Zincum sulfuricum* und *Saccharum candisatum.*

Was die *Parietaria* betrifft, so war diese Pflanze den Alten hinreichend bekannt. Sie nannten dieselbe *Helxine, Hb. vitriaria, Parietalis Herba,* auch *Urceolaris,* und benutzten sie zum Auswaschen gläserner Gefässe. Bei Celsus kommt diese Pflanze unter dem Namen *Hb. muralis,* bei Dioscorides unter *Perdikion,* auch *Paradikion* vor; auch St. Peterskraut wurde sie genannt. Auf jeden Fall ist dieselbe als ein schleimiges, antiphlogistisches Mittel zu betrachten und die Art und Weise der in diesem Absude gekochten Eier etwas eigenthümlich.

Mit dieser Pflanze, welche starke Haare hat, wird von den empirischen Aerzten auch die früher so häufig ausgeführte Ophthalmoxysis bei *Trachoma* der Augenleiden ausgeführt.

Pinnomallon (von *Pinna nobilis* und *Mallion,* Wolle) nennt man den Byssus, das sind die metallglänzenden Haare der edeln Stockmuschel, *Pinna nobilis,* einer im Mittelmeere häufig vorkommenden Flügelmuschel, deren Fleisch den Orientalen und Küstenbewohnern zur Speise dient und besonders zur Fastenzeit gegessen wird. Der Byssus dient als Heilmittel bei Ohrenkrankheiten und wird theils bei *Otitis* und *Otalgia* in die *Tuba Eustachiana* geschoben, um die Suppuration zu unterhalten, theils wird, anstatt aus Leinwand oder Charpie einen Pfropfen zu machen, ein solcher aus diesem Byssus gemacht und in den Ohrgang geschoben. In Italien werden aus demselben, gleich wie aus Seide, Handschuhe und Geldsäckchen verfertigt, was die Orientalen nicht verstehen, weshalb deren Anwendung sich nur auf den angegebenen Heilzweck erstreckt.

III. Monatsbericht.

Apparat zur Destillation im luftverdünnten Raume;

von H. Hlasiwetz und Pfaundler.

A ist eine gewöhnliche Flasche von weissem Glase und starken Wandungen, etwa $1^1/_2$ Liter Flüssigkeit fassend, welche durch ein Wasserbad erwärmt wird. Man füllt sie bis zur Hälfte mit der Flüssigkeit, welche concentrirt werden soll. Die Dämpfe derselben gelangen durch das gekühlte Verbindungsrohr *B* in den Condensator *C*. Dieser ist eine Flasche von demselben Rauminhalt wie *A*, die durch einen aufgelegten Bleiring in dem Kühlgefässe *D* niedergedrückt wird.

Von *C* führt noch eine Röhre in die 3halsige Woulfsche Flasche *E*, welche als Barometerprobe dient. Zu diesem Zwecke enthält sie eine Schicht Quecksilber, in welches durch die mittlere Tubulatur eine Torricellische Röhre von circa 5 Zoll Höhe eintaucht.

G ist eine einfache Handluftpumpe, welche durch das Chlorcalciumrohr *F* mit dem übrigen Apparate communicirt.

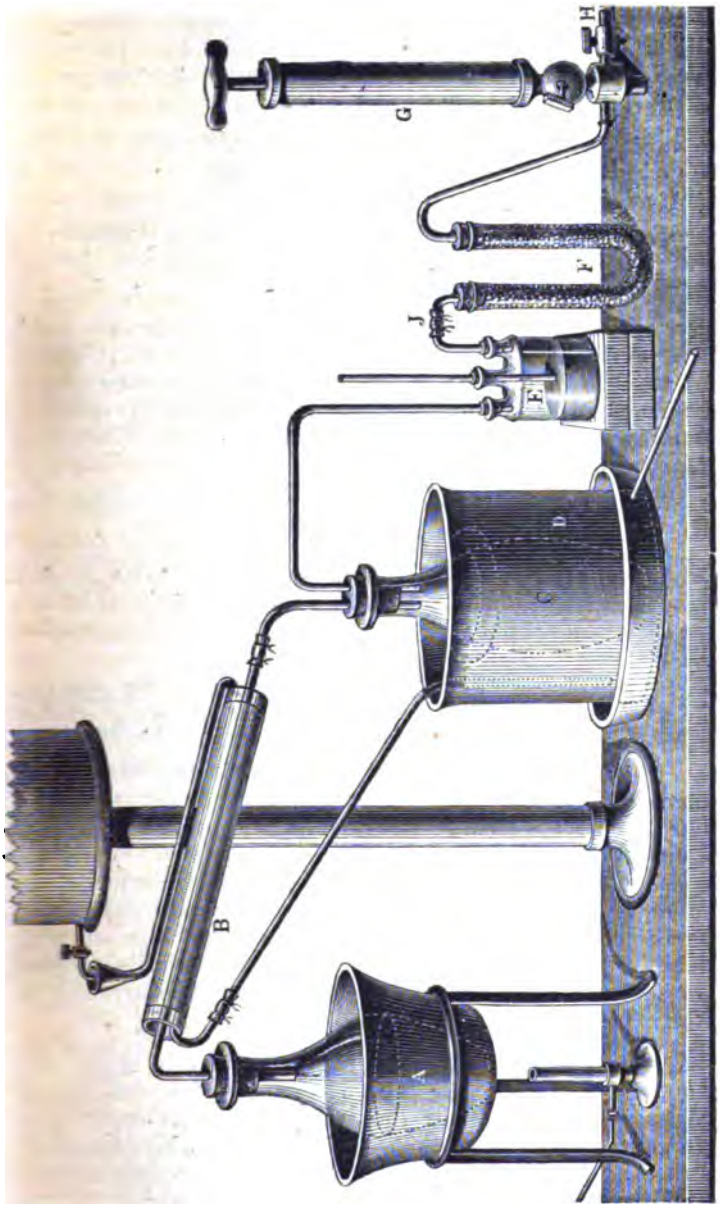
Sämmtliche Verschlüsse müssen sorgfältig mit Siegellack, dem man zweckmässig etwas Terpenthin zusetzt, verkittet sein.

Der Pfropf der Flasche *A* ist von Kautschuk; den vertieften Rand um denselben füllt man mit Wasser.

Die Quecksilberprobe bei *E* braucht keine absolut richtige Angabe zu liefern, und um sie zu füllen, genügt es, den Apparat auszupumpen, wo dann, wenn man wieder Luft eintreten lässt, das Quecksilber von selbst in die Röhre aufsteigt.

Zur Erleichterung der Dampfbildung wird in die Flasche *A* ein Holzspan gegeben.

Ist der Apparat so zusammengestellt, so erwärmt man das Wasserbad und pumpt so lange, bis die Flüssigkeit in ein lebhaftes Sieden geräth, was im Anfange der Destillation bei einer Evacuirung auf mehrere Zoll, gegen Ende erst bei stärkerer Verdünnung eintritt.


H
G
F
J
E
D
C
B
A

Das abdestillirende Wasser wird in *B* und *C* fast vollständig verdichtet, so dass erst nach langem Gebrauche die Flasche *E* und das Chlorcalciumrohr *F* erneuert zu werden braucht. Sobald die Destillation im Gange ist, kann das Pumpen unterbrochen werden.

Der luftverdünnte Raum erhält sich durch die fortwährende Condensation des Dampfes in *C*.

Es ist vortheilhaft, bei *J* einen Quetschhahn anzubringen, den man nur während des Pumpens öffnet; er hat den Zweck, kleine Mengen bei den Hähnen eindringender Luft abzuhalten.

Nach Beendigung der Destillation, zu der etwa die Hälfte der Zeit benöthigt ist, die man bedurft haben würde, die gleiche Flüssigkeitsmenge im Wasserbade abzudampfen, lässt man, will man den Zutritt der Luft zu dem heissen Destillationsrückstande in *A* vermeiden, bei *H* Leuchtgas einströmen.

Die Flasche *C* wird, ohne den fest eingekitteten Kork zu heben, durch die Glasröhren entleert.
(*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. L. Bd. 1. H. II. Abth. S. 57—59.*) *H. Ludwig.*

Untersuchungen über die Mineralwässer, besonders über die Ursachen ihrer heilenden Eigenschaften.

Scoutetten bespricht die wohlthätigen Eigenschaften der Mineralwässer, bemerkt dann, dass die Chemie keine Erklärung ihrer Wirkung gebe und stellt dann die Frage, ob nicht die Elektricität eine Rolle spiele bei Erzeugung der Wirkung beim Gebrauche der Mineralwässer. Der Verfasser stellte zahlreiche Versuche mit einem Goldblatt-Elektroskop an, aber niemals zeigte sich die geringste Spur von freier Elektricität; er schliesst seine Bemerkungen, dass die Mineralwässer keine freie Elektricität enthalten.

Becquerel der Aeltere sagt nun aber in seiner Abhandlung „Ueber die durch den Contact des süssen Wassers mit dem dasselbe umgebenden Erdreiche hervorgebrachten elektrischen Wirkungen“: „Man kann als Princip aufstellen, dass beim Contact der Erde mit einer Wasserfläche oder einem Wasserlaufe Elektricität erzeugt

werde.“ Scoutetten hat sämmtliche von Becquerel angegebenen Versuche wiederholt und dabei bestätigt gefunden, dass das Wasser, wenn es lufthaltig ist, einen beträchtlichen Ueberschuss von positiver Elektricität annimmt, während die Erde negativ ist.

Bei Anwendung eines gleichen Verfahrens auf die Mineralwässer fand Scoutetten, dass dieselben ohne Ausnahme beim Contacte mit dem benachbarten Erdreiche negativ sind. Das Seewasser dagegen zeigte sich gleich dem Wasser der Flüsse und Seen positiv.

Scoutetten wandte zu diesen Versuchen Nobilische Galvanometer mit zehntausend Windungen an. Man kann statt der Erde selbst das Mineralwasser mit Hülfe eines porösen Gefässes mit einem Wasser anderer Beschaffenheit in Contact bringen, in welchem Falle beide mit einander in Berührung stehende Flüssigkeiten eine wirkliche Batterie bilden, und wenn man den Strom mittelst Platinelektroden durch das Galvanometer passiren lässt, so weicht die Magnetnadel augenblicklich ab und zeigt an, dass das Mineralwasser negativ, das lufthaltige Wasser positiv ist.

Mittelst dieser wichtigen Thatsache lässt sich bei Berührung von zweierlei Wasser sofort unterscheiden, welches derselben am meisten Sauerstoff enthält, denn die wirklichen Mineralwässer enthalten an der Quelle geschöpft keinen oder beinahe keinen Sauerstoff und sind, wie angegeben, mit Quell- oder Flusswasser zusammengebracht, negativ.

Es ist so dem Verf. gelungen, nachzuweisen, dass jedes Wasser einen Strom veranlasst, welcher beständig von der Flüssigkeit ausgeht und den menschlichen Körper durchläuft. Alles Wasser, sowohl Mineralwasser als gewöhnliches ist in Bezug auf den hineingetauchten Körper negativ, die Intensität des Stromes schwankt aber bedeutend nach der Natur des Wassers. Während Flusswasser nur einen schwachen Strom giebt, zeigen sich die Mineralwässer sehr energisch, denn die Nadel des Galvanometers weicht oft um 70, 80, ja selbst um 90 Grade ab. Am kräftigsten wirken die Schwefelwässer.

Die im Innern der Erde stets den sie unaufhörlich durchlaufenden elektromagnetischen Strömen und dadurch den chemischen Wirkungen unterworfenen Mineralwässer erleiden endlich eine allotropische Modification, in Folge

deren sie die exceptionelle Wirksamkeit erhalten, welche die Erfahrung bestätigt. Dieser allotropische Zustand ist allgemein bekannt; schlagende Beweise desselben liefern der Stahl, welcher magnetisch wird, der Sauerstoff, welcher in den Zustand des Ozons übergeht, der Schwefel, welcher amorph ist.

Auch die Mineralwässer gehören in diese Kategorie und verdanken ihre activen Eigenschaften diesem allotropischen Zustande. Derselbe dauert indess nicht lange, indem derselbe wenige Augenblicke, nachdem das Wasser der Quelle entströmt ist, schwächer wird und nach höchstens drei Tagen verschwindet. Wenn die Menge der mineralischen Bestandtheile der Wässer bedeutend genug ist, so üben sie eine offenbare Wirkung aus und modificiren den Organismus, wie z. B. das Eisen beweiset, und Natron durch Auflösen der rothen Blutkügelchen Bleichsucht und Blutmangel veranlassen kann.

Die Ergebnisse seiner Versuche fasst Scoutetten dahin zusammen, dass:

1) alle Mineralwässer Erscheinungen von Erregung in Folge der durch ihren Contact mit dem menschlichen Körper entwickelten Elektricität veranlassen;
2) dass dieselben nach der Natur ihrer mineralischen Bestandtheile verschiedene heilkräftige Wirkungen haben, und
3) dass sie eine topische Wirkung ausüben, indem sie verschiedene Hautausschläge veranlassen.

(*Compt. rend. — Dingl. Journ. 1865. Heft 4. S. 279.*)

Bkb.

Ueber die Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen

hat Prof. Karl Than in der X. Versammlung ungarischer Aerzte und Naturforscher in Maros-Vásárhely einen Vortrag gehalten, von welchem das Folgende ein Auszug ist. Nach der quantitativen Bestimmung der elementaren Bestandtheile eines Wassers ist man gewohnt, diese unter sich so zu gruppiren, dass in der Zusammenstellung der Analyse eine bestimmte Anzahl von Salzen und von jedem derselben eine bestimmte Menge erscheint. Bei dieser Gruppirung geht man von der unbegründeten Annahme aus, dass die einzelnen bestimmbaren Bestandtheile nach ihren sogenannten relativen Verwandtschaften und den Löslichkeitsverhältnissen der

denkbaren Salze in dem Mineralwasser vereinigt wären. Diesem entsprechend verbindet man die energischesten Metalle mit den energischesten der negativen Elemente oder in der üblichen Sprache die stärksten Basen mit den stärksten Säuren; dann theilt man die minder energischen Bestandtheile unter sich ein, jedoch in der Weise, dass unter sonst gleichen Verhältnissen immer die am schwierigsten löslichen Salze zusammengestellt werden.

Die bei diesem Verfahren zum Ausgang gewählte Hypothese ist wesentlich mangelhaft, da sie erstens auf keinem sicheren und bestimmten Principe beruht, zweitens weil sie mit Thatsachen im Widerspruche ist. Die relative Grösse der Verwandtschaft ist ein unbestimmter und veralteter Ausdruck, von dem eigentlich Niemand weiss, was darunter zu verstehen ist und den man zur Zeit nicht präcis formuliren kann.

Dass die Consequenzen der obigen Hypothese mit den Thatsachen im Widerspruch stehen, geht aus folgenden Beispielen klar hervor. Wenn äquivalente Mengen von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium in wässeriger Lösung gemischt werden, so sollten die beiden Salze ihrer gesammten Menge nach im Sinne der erwähnten Hypothese unverändert in der gemischten Lösung enthalten sein, da das Kali eine stärkere Base als das Natron, die SO^3 eine stärkere Säure als die HCl ist. Ausserdem ist das KO, SO^3 schwieriger löslich in Wasser, als das Chlornatrium oder die durch Wechselzerlegung der Salze möglicher Weise entstehenden NaO, SO^3 und KCl. Dass die beiden Salze aber nicht unverändert in der gemischten Lösung neben einander zugegen sind, erhellt aus Folgendem.

Die schönen Versuche, welche Graham (*Ann. der Chem. u. Pharm. 121. 1*) über die Diffusion gemischter Salzlösungen veröffentlicht hat, beweisen entschieden, dass eine gemischte Lösung äquivalenter Mengen KO, SO^3 und NaCl identisch ist mit einer gemischten Lösung aus äquivalenten Mengen NaO, SO^3 und KCl. Der Kürze wegen heisse das erste Salzgemenge A, das zweite B. Zu demselben Resultate gelangte Gerland (*Poggend. Annal. 124. 179*), welcher zeigte, dass die Spannkräfte der aus den beiden Lösungen bei denselben Temperaturen entstehenden Dämpfe vollkommen gleich sind. Es ist klar, dass die Identität beider Lösungen nur durch eine symmetrische Wechselzerlegung der darin vorhandenen Salze

zu Stande kommen kann. Die erwähnten Forscher haben diese Identität beider Lösungen durch die Annahme erklärt, dass in beiden Lösungen in Folge der Wechselzersetzung viererlei qualitativ und quantitativ identische Salze entstehen. Dies ist aber durch ihre Versuche, welche bloss die Identität der Lösung beweisen, nicht dargethan. Zur Beurtheilung der Frage, ob die Salze wirklich in der gemischten Lösung enthalten sind, wie die Consequenz obiger Hypothese verlangt, ist aber gerade nothwendig zu erfahren, durch welche Art chemischer Umwandlung beide Lösungen identisch geworden sind. Die Identität kann nämlich einmal dadurch zu Stande gekommen sein, dass in dem einen Salzgemenge die Salze unverändert bleiben (I), während in dem zweiten durch eine vollständige Wechselzersetzung mit jenem identischen Salze entstehen (II); endlich ist es möglich, dass bei der Auflösung in beiden Salzgemengen eine theilweise Wechselzerlegung in dem Sinne vor sich geht, dass die Producte identisch werden (III).

I. A bleibt beim Auflösen unverändert:

$$KSO^4 + NaCl = KSO^4 + NaCl.$$

B dagegen erleidet eine vollständige Wechelzerlegung:

$$NaSO^4 + KCl = KSO^4 + NaCl.$$

II. A erleidet eine vollständige Wechselzersetzung:

$$KSO^4 + NaCl = NaSO^4 + KCl,$$

aber B bleibt unverändert:

$$NaSO^4 + KCl = NaSO^4 + KCl.$$

III. A und B zerlegen sich je zur Hälfte:

$$2\,KSO^4 + 2\,NaCl = KSO^4 + NaCl + NaSO^4 + KCl$$

und

$$2\,NaSO^4 + 2\,KCl = KSO^4 + NaCl + NaSO^4 + KCl.$$

Man sieht, dass im Sinne der obenerwähnten Hypothese die Identität der beiden Salzlösungen nach der Gleichungen I. zu Stande kommen müsste, während nach der Verwandtschaftslehre von Berthollet die Umwandlung nach III. zu Stande kommen sollte.

Zur Entscheidung dessen, nach welcher dieser drei möglichen Gleichungen die Umandlung in Wirklichkeit erfolgt, hat Than einige Versuche angestellt, welche auf die Löslichkeit der hier in Betracht kommenden Salze gegründet waren. Nennt man die Gewichtsmenge Wasser welche zur Auflösung der Gewichtseinheit eines Salzes bei einer bestimmten Temperatur erforderlich ist, den Lösungscoëfficienten (λ) des Salzes für diese Temperatur

so ist es klar, dass man die Menge des Wassers, welche zur Lösung einer beliebigen Salzmenge erforderlich ist, einfach durch Multipliciren des Gewichts derselben mit dem bezüglichen Coëfficienten erhält. Man findet so, dass zur Auflösung zweier Aequivalente (2 α) der betreffenden Salze bei 20° C. folgende Wassermengen (2 $\alpha\lambda$) erforderlich sind:

		2 α	λ bei 20° C.	2 $\alpha\lambda$
$2KSO^4$	=	1,742	8,333	14,514
$2NaSO^4$	=	1,420	4,851	6,888
$2KCl$	=	1,492	2,890	4,312
$2NaCl$	=	1,170	2,766	3,238

Zur Auflösung von 4 Aeq. dieser Salze, welche dasselbe absolute Gewicht besitzen, sind hiernach je nach der Combination derselben folgende Wassermengen nothwendig:

Zu der Combination nach der

		Gewth. Salz	Gewth. Wasser	Differenz
I. Gleichung	$2KSO^4 + 2NaCl$ ..... =	2,912	17,752	3,276
III. „	$KSO^4 + NaCl + NaSO^4 + KCl$ =	2,912	14,476	
II. „	$2NaSO^4 + 2KCl$ ..... =	2,912	11,200	3,276

Aus der Menge des Wassers, welches zur Auflösung der Salzgemenge erforderlich ist, kann man daher beurtheilen, nach welcher der drei Gleichungen die Wechselzerlegung erfolgt. Je nachdem die Zersetzung nach der Gleichung I., II. oder III. erfolgt, wird zur Auflösung der beiden Salzgemenge die grösste, die kleinste oder die mittlere der angeführten Wassermengen nothwendig sein. Folgende Versuche zeigen mit Bestimmtheit, dass zur Auflösung der Salzgemenge A und B die mittlere Wassermenge hinreicht, während die kleinste Wassermenge zu diesem Zwecke nicht hinreichend ist, woraus mit Evidenz hervorgeht, dass die Salze in der gemischten Lösung nicht, wie es die Hypothese verlangt, im Sinne der I. Gleichung und auch nicht nach der II. Gleichung gruppirt sein können, während es wahrscheinlich erscheint, dass die Identität nach dem Satze von Berthollet, also im Sinne der III. Gleichung zu Stande kommt, wonach vier identische Salze entstehen.

In einem sehr leichten gewogenen Glaskölbchen wurden 1,420 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron und 1,492 Grm. Chlorkalium gegeben und dann mit Hülfe einer sehr feinen Pipette auf der Wage gerade 11,200 Grm. Wasser zugesetzt. Der kleine Kolben wurde nun

in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur fortwäh rend auf 20° C. erhalten war. Nach häufigem Umschüt teln der Flüssigkeit löste sich ein bedeutender Theil de Salzmasse auch nach 12 Stunden nicht auf. Nun ha man noch 3,276 Th. Wasser (also im Ganzen 14,476 Grm Wasser) zugesetzt. Hierauf hat sich der Rest des Salze nach einigem Schütteln etwa in $^1/_4$ Stunde bei 20° C vollständig gelöst. Könnten schwefelsaures Natron un Chlorkalium unverändert neben einander in Lösung be stehen, so hätte sich das Salzgemenge in der Minimal wassermenge von 11,200 Grm. lösen müssen. Dass die nicht der Fall ist, wurde auch dadurch unwiderleglic bewiesen, dass man 1,42 Grm. schwefelsaures Natron mi 6,888 Grm. Wasser und ebenso 1,492 Grm. Chlorkalium mit 4,312 Grm. Wasser jedes für sich übergos Nach einigem Schütteln im Wasserbade bei 20° C. löste sich beide Salze völlig in der angegebenen Wassermeng Als man nun die beiden Salzlösungen mit einander mischt schied sich nach etwa 10 Minuten aus der gemischte Lösung eine bedeutende Menge krystallisirten Salzes au

Auf dieselbe Weise wurden in einem Kölbchen 1,74 Grm. schwefelsaures Kali und 1,17 Grm. Chlornatrium gegeben. Wenn diese Salze unverändert neben einand in Lösung bestehen könnten, so würden sie sich nur i 17,752 Grm. Wasser lösen. Nachdem man die mit lere Wassermenge (14,476 Grm. Wasser) auf dieses G menge gegossen hatte, erfolgte die Auflösung nach hä figem Schütteln bei 20° C., wenn auch langsam (nämli in 30 Stunden) ganz vollkommen.

Aehnliche Versuche hat Than mit salpetersaure Kali und Chlornatrium, ferner mit salpetersaurem Natr und Chlorkalium angestellt, welche bezüglich der Hyp these ganz ähnliche widersprechende Resultate gabe wie die eben mitgetheilten Versuche, indem sie ebenfal in der mittleren Wassermenge löslich sind. Weite Versuche, die er mit diesen vier Salzgemengen anstellt zeigten deutlich, dass dieselben sich auch in etwas geri geren als der mittleren Wassermenge zu gesättigten L sungen auflösen. Dieser Umstand kann seinen Grun entweder darin haben, dass die Salze sich nach ungl chen Aequivalenten zersetzen, oder darin, dass sich Do pelsalze bilden, deren Lösungscoëfficient etwas klein als das Mittel der vier getrennten Salze ist.

Wenn ein Wasser Calcium und Natrium in der For von Chloriden und schwefelsauren Salzen enthält, füh

man den Kalk als schwefelsaures Salz in der Analyse auf, da im Sinne der obigen Hypothese dieses Salz unter den möglichen Salzen am schwierigsten löslich ist. Wie wenig Berechtigung diese Annahme hat, geht schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass der Gyps in kochsalzhaltigem Wasser bedeutend leichter löslich ist, als in reinem Wasser. Die natürliche Ursache dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass Gyps und Kochsalz in Folge einer Wechselzerlegung zum Theil in Chlorcalcium und in schwefelsaures Natron verwandelt werden ($CaSO^4 + NaCl = CaCl + NaSO^4$), die viel leichter löslich sind als die ursprünglichen Salze für sich.

Nicht minder unsicher scheint die Annahme zu sein, dass die Gesammtmenge des beim Kochen eines Mineralwassers ausgeschiedenen Niederschlages als kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia in Wasser enthalten gewesen sei. Es ist denkbar und sogar wahrscheinlich, dass ein Theil dieses kohlensauren Salzes geradezu erst bei der Siedehitze durch Wechselzerlegung aus andern kohlensauren Salzen gebildet werde. Folgender Versuch unterstützt diese Ansicht: Wenn man frisch geschmolzenes kohlensaures Natron in ausgekochtem Wasser löst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit ebenfalls ausgekochter und wieder erkalteter Gypslösung vermischt, so dass das erstere Salz im Ueberschuss vorhanden ist, so scheidet sich der grösste Theil des Kalks als kohlensaures Salz aus. Filtrirt man dann bei Luftabschluss, so bekommt man eine vollkommen klare alkalische Lösung, welche sich auch nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht trübt. Kocht man aber die Flüssigkeit auf, so erhält man einen deutlichen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, woraus hervorgeht, dass dieser Theil des kohlensauren Kalks erst beim Kochen gebildet wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die gebräuchliche Zusammenstellung der Analysen weder die mühsam festgestellten directen Ergebnisse der Analysen, noch die wahre Constitution des Wassers ausdrückt. Than schlägt deshalb (auf Grund des Princips: „dass durch die Zusammenstellungen gerade nur so viel ausgedrückt werden soll, als durch analytische Versuche in exacter Weise bewiesen werden kann“) vor, dass bei der Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen die in 1000 (oder 10,000) Gewth. des Wassers enthaltenen Gesammtmengen der Elementar-

bestandtheile ausgedrückt werden sollen, so wie diese aus den directen Ergebnissen der Analyse berechnet werden, ohne dass sie unter sich zu imaginären Salzen verbunden sind.

Bei jenen Bestandtheilen, bei welchen man die Form der Verbindung quantitativ ermitteln kann, sollen die zugehörigen Mengen der Elementarbestandtheile über einander geschrieben und durch passende Klammern vereinigt werden. Neben diese Klammer schreibt man dann die Form der Verbindung auf. So z. B. ist es bei den schwefelsauren Salzen (MSO^4) erwiesen, dass in dem negativen Theile derselben auf 1 Aeq. Schwefel 4 Aeq. Sauerstoff enthalten sind. Finden sich daher in 1000 Th. Wasser 8,4069 Th. Schwefel als schwefelsaures Salz, so ist die diesem entsprechende Menge Sauerstoff = 16,8138. Man schreibt daher die zusammengehörigen Schwefel- und Sauerstoffmengen wie folgt:

$$\text{in den Sulfaten } \begin{cases} S &= 8{,}4069 \\ O^4 &= 16{,}8138. \end{cases}$$

Damit man die wahre chemische Constitution eines Wassers beurtheilen könne, schlägt Than vor, dass bei der Zusammenstellung ausser den in 1000 Th. Wasser enthaltenen Mengen auch die relativen Aequivalente der elementaren Bestandtheile ausgedrückt werden sollen. Diese ergeben sich aus der Gleichung (1): $w = \frac{m}{a}$, worin a das Aequivalent eines Bestandtheils, m die Menge desselben in 1000 Th. Wasser und w den Werth des relativen Aequivalents bedeutet. So ist z. B. in einem Wasser, welches in 1000 Th. 0,4452 Th. Calcium enthält, $w = \frac{0{,}4452}{20} = 0{,}02226$.

Um die Vergleichbarkeit verschiedener Wässer zu ermöglichen, drückt man diese relativen Aequivalente bei jeder Wasseranalyse in Procenten aus, so dass man die Summe der relativen Aequivalente bei den positiven (Metall-) Bestandtheilen = 100 setzt. Die Berechnung geschieht dann nach der Formel $s : w = 100 : w\,\%$, wonach $w\,\% = \frac{100\,w}{s}$ (2), worin s die Summe der relativen Aequivalente der Metalle, w das relative Aequivalent der betreffenden Bestandtheile und $w\,\%$ die gesuchten Procente bedeutet.

In derselben Weise berechnet man die Procente bei

den negativen (Säure-) Bestandtheilen. Bei Salzen, deren negativer Theil aus zwei Elementen besteht, repräsentirt ein jedes dieser beiden Elemente gleichwohl das Aequivalent der negativen Bestandtheile. Zur Berechnung des relativen Aequivalents ist es deshalb in solchen Fällen hinreichend, die in 1000 Th. Wasser enthaltene Menge des einen Elements durch jene relative Gewichtsmenge desselben zu dividiren, welche in einem Aequivalentgewicht des betreffenden Salzes enthalten ist. Unter einem solchen versteht Than die relative Menge des Salzes, in welchem 1 Aeq. Metall enthalten ist. So besteht z. B. in einem Aequivalente der schwefelsauren Salze MSO^4 der negative Theil aus 1 Aeq. S und 4 Aeq. O. Um daher das relative Aequivalent der schwefelsauren Salze eines Mineralwassers zu erhalten, genügt es, die in 1000 Th. Wasser enthaltene Menge des Schwefels durch S = 16 zu dividiren. Wird dieser Quotient im Sinne der zweiten Gleichung $\left(w\,\% = \frac{100 \cdot w}{s}\right)$ mit 100 multiplicirt und durch s (die Summe der relativen Aequivalente der Metalle) dividirt, so erhält man die Procente des relativen Aequivalents des schwefelsauren Salzes.

Bezüglich der kohlensauren Salze begnügt sich Than, in der Zusammenstellung bloss neutrale kohlensaure Salze anzuführen, während der übrige Theil der Kohlensäure (freie und halbgebundene) summarisch am Ende der Zusammenstellung mit andern Gasen angeführt ist.

Wenn freier HS vorkommt, so wird der an ihn gebundene Wasserstoff bei den Metallen, der Schwefel des HS aber getrennt vom Schwefel der schwefelsauren Salze bei den negativen Bestandtheilen aufgeführt.

Die erste Aufgabe bei der neuen Zusammenstellungsweise besteht also darin, die relativen Aequivalente der einzelnen elementaren Bestandtheile aufzusuchen. Dann hat man die Summe der relativen Aequivalente der Metalle von der der negativen Bestandtheile abzuziehen. Die Differenz giebt das relative Aequivalent der freien und halbgebundenen Kohlensäure. Hieraus kann man dann die Menge des Kohlenstoffs und resp. des Sauerstoffs berechnen, welche in den neutralen kohlensauren Salzen enthalten ist. Hierauf berechnet man die Procente der relativen Aequivalente.

Zur Erläuterung giebt Than als Beispiel die Zusammenstellung der analytischen Resultate des nach Deák

Ferencz benannten Ofener Bitterwassers. Die folgende Tabelle enthält die in 1000 Th. Wasser enthaltenen Mengen der Elementarbestandtheile (‰) und die daraus berechneten relativen Aequivalente (w).

Positive (oder Metall-) Bestandtheile.

	‰	w
K	0,1276	0,00326
Na	6,1736	0,27712
Mg	3,5983	0,29986
Ca	0,4452	0,02226
Fe	0,0062	0,00022
Summe d. rel. Aeq. d. Metalle s	=	0,60272

Negative Bestandtheile.

	‰	w
Si	0,0012	0,00007
C	0,2658	0,04430
Cl	1,7495	0,04928
S	8,4069	0,52543
Summe d. rel. Aeq. d. neg. Bestandth.		0,61908.

Da in den neutralen Salzen die Summe der relativen Aequivalente der positiven und negativen Elemente gleich ist und die freie Säure in dem Mineralwasser nur freie CO^2 ist, so erfährt man das relative Aequivalent des in der freien und halbgebundenen CO^2 enthaltenen Kohlenstoffs aus der Differenz:

0,61908 (Summe d. relat. Aeq. der negativen Bestandth.)
— 0,60272 „ „ „ „ „ positiven „
0,01636 = relat. Aeq. des C. in der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Daraus folgt das relative Aeq. des in den neutralen Kohlensäuresalzen enthaltenen Kohlenstoffs 0,04430 — 0,01636 = 0,02794.

Nach der Gleichung (1) erhält man die absolute Menge des in 1000 Th. Wasser in Form neutraler Kohlensäuresalze enthaltenen Kohlenstoffs, wenn man obige 0,02794 mit dem Aequivalent des Kohlenstoffs = 6 multiplicirt. Also Kohlenstoff in den neutralen kohlensauren

	‰	w
Salzen	C = 0,1676	und 0,02794.

Den rückständigen Theil des Kohlenstoffs berechnet man als wasserfreie Kohlensäure dadurch, dass man die

Zahl 0,01636 mit den Aequivalenten der $CO^2 = 22$ multiplicirt. Das Gewicht der wasserfreien Kohlensäure in 1000 Th. Wasser ist daher

$$0{,}01636 \,.\, 22 = \overset{0/00}{0{,}3599} \qquad \overset{w}{0{,}01636}.$$

Nachdem so die relativen Aequivalente aller elementaren Bestandtheile ermittelt sind, berechnet man diese nach Procenten mit Hülfe der zweiten Formel

$$w\ {}^0/_0 = \frac{100\ w}{s}$$

Nun sind noch die Sauerstoffmengen in den verschiedenen Salzen zu berechnen; in dem gewählten Beispiel für die kieselsauren Salze $MSiO^3$ drei Aeq. O, ebenso für die kohlensauren Salze MCO^3, und vier Aeq. O für die schwefelsauren Salze MSO^4.

Hiernach sind in 1000 Th. Wasser:

0,0012 Th. Si; diesem entsprechen
0,0051 „ O^3.
0,1676 „ C; diesem entsprechen
0,6704 „ O^3.
8,4069 „ S und diesem entsprechen
16,8139 „ O^4.

Aus den so ermittelten Daten stellt man nun die Analyse wie folgt zusammen:

Analytische Resultate des „Deák Ferencz" Bitterwassers.

	in 1000 Th. Wasser	Relative Aeq. %	
Magnesium	3,5983	49,75 Mg	100,00
Natrium	6,3736	45,98 Na	
Calcium	0,4452	3,69 Ca	
Kalium	0,1276	0,54 K	
Eisen (mit Spuren von Al)	0,0062	0,04 Fe	
In den schwefelsauren Salzen:			
Schwefel	8,4069	87,18 SO^4	100,00
Sauerstoff	16,8139		
Chlor	1,7495	8,18 Cl	
In den neutralen kohlens. Salzen:			
Kohlenstoff	0,1676	4,63 CO^3	
Sauerstoff	0,6704		
In den kieselsauren Salzen:			
Silicium	0,0012	0,01 SiO^3	
Sauerstoff	0,0051		
Summe der fixen Bestandtheile	38,3653 Th.		
Die direct gefundene Summe	38,3989 „		
Kohlensäure	0,3599 „	2,71 CO^2 %	

Das Volumen der freien Kohlensäure in 1000 C.C. Wasser 168,53 C.C.
Die Reaction des Wassers ist alkalisch.

Die Vergleichung des chemischen Charakters der verschiedenen Wässer geschieht mit Hülfe der procentischen Formel leicht und exact. Während diese Formel für das Deák Ferencz Bitterwasser

$$\left\{\begin{matrix}49{,}75\,Mg. & 45{,}98\,Na. & 3{,}69\,Ca. & 0{,}54\,K. & 0{,}04\,Fe\\ 87{,}18\,SO^4. & 8{,}18\,Cl. & 4{,}63\,CO^3. & 0{,}01\,SiO^3. & 2{,}71\,CO^2\end{matrix}\right\}$$

Summe der fixen Bestandtheile = 38,40 $^0/_{00}$;

zeigt das Frank'sche Bitterwasser von Ofen folgende procentische Formel:

$$\left\{\begin{matrix}57{,}7\,Mg. & 39{,}8\,Na. & 4{,}3\,Ca. & 0{,}2\,K.\\ 93{,}0\,SO^4. & 4{,}5\,Cl. & 2{,}5\,CO^3. & 1{,}4\,CO^2.\end{matrix}\right\}$$

Summe der fixen Bestandtheile 65,22 $^0/_{00}$.

Auch für die verschiedenen Felsarten, die Ackererde, die Asche der Pflanzen, der Thiere, des Blutes u. s. w. ist diese Art der Zusammenstellung anwendbar. (*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Cl. 51. Bd. 4. u. 5. Heft. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 347—367.*) *H. Ludwig.*

Ueber den Arsengehalt der Salzsäure und die Reinigung derselben; von Aug. Honzeau.

Nach vielfachen Bestimmungen verschiedener Chemiker berechnet, enthält die Salzsäure durchschnittlich mindestens 0,1 Dreifach-Chlorarsen und demnach ergiebt sich, dass in Frankreich jährlich 7000 Kilogrm. Dreifach-Chlorarsen mit der Salzsäure in Circulation gesetzt werden und sich meistentheils in chemischen und pharmaceutischen Präparaten, Farben u. dergl. m. verbergen. Nach dem Verf. ist dasselbe in den mittelst arsenhaltigen Vitriolöls dargestellten Sorten von käuflicher Salzsäure auch in der Kälte als Arsenchlorür $AsCl^3$ vorhanden. Um nun die Salzsäure rasch und sicher von dem Gehalte an Arsenchlorid zu befreien, setzt man Chlor oder einen andern Körper, z. B. chlorsaures Kali, zu, welches beim Contacte Chlorwasserstoff zu bilden im Stande ist, und verwandelt dasselbe in Arsensäure, entsprechend der Gleichung

$$\underbrace{2\,AsCl^3}_{\text{Arsenchlorür}} + 4\,Cl + 10\,HO = \underbrace{2\,AsO^5}_{\text{Arsensäure}} + 10\,HCl$$

Um der späteren Umsetzung der gebildeten Arsensäure

entgegen zu treten, muss die Destillation der Salzsäure stets in Gegenwart eines Chlorüberschusses statt finden. Um schwache Säure zu reinigen, braucht man dieselbe nur in einem Kolben mit flachem Boden so lange zu kochen, bis $^1/_3$ verdampft ist, wo dann die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit kein Arsen mehr enthält.

Um concentrirte Säure zu reinigen, benutzt der Verf. obige Methode, setzt 0,1 Grm. per Liter Säure fein geriebenes chlorsaures Kali zu und lässt zur Absorption des mit der Salzsäure übergehenden überschüssigen Chlors die entweichenden Dämpfe durch eine etwa 0,5 Meter lange, vertical stehende, mit Kupfer gefüllte Glasröhre gehen, in welcher das Chlor in Kupferchlorid verwandelt wird, der Chlorwasserstoffdampf aber im reinen Zustande in das vorgeschlagene Wasser gelangt. Da es aber durchaus nöthig ist, dass in der kochenden Säure stets Chlor im Ueberschuss enthalten, um die Wiederverwandlung der Arsensäure in Arsenchlorür zu verhindern, so lässt man durch ein Sicherheitsrohr stets Chlorwasserstoffsäure, die mit zehnmal so viel chlorsaurem Kali versetzt ist, als die ursprünglich zur Destillation bestimmte Salzsäure enthält, nachfliessen.

Schwarz (im Breslauer Gewerbeblatt 1865, No. 7.) sagt: „Die einfachste Methode zur Darstellung arsenfreier Salzsäure scheint mir darin zu bestehen, dass man die Schwefelsäure selbst vorher von Arsenik befreit und geschieht dies am einfachsten, indem man dieselbe mit beiläufig 1 Proc. Kochsalz und 14 Proc. Kohlenstaub längere Zeit in einem offenen Gefässe unter einem gut ziehenden Schornsteine erhitzt. Der Kohlenstaub giebt schweflige Säure, welche die etwa vorhandene Arsensäure reducirt, die sich mit der aus dem Kochsalz entwickelten Salzsäure als Chlorarsen verflüchtigt. Gleichzeitig werden etwa vorhandene Spuren von Salpetersäure ausgetrieben. Man muss so lange erhitzen, bis die Kohle verschwunden ist, damit die Salzsäure nicht durch schweflige Säure verunreinigt wird. (*Compt. rend. T. 59. p. 1025.* — *Dingl. Journ. Bd. 176. H. 2. S. 122.*) *Bkb.*

Ueber die Nahrungsmittel der Hefe und deren relativen Werth.

Die zum Leben und zum Gedeihen der Hefe nothwendigen Umstände sind, hauptsächlich eine bestimmte Temperatur, Luftzutritt, ein bestimmter Wassergehalt, das Vorhandensein von Zucker oder von Stoffen, die in Zucker übergehen können, endlich die Gegenwart in Zersetzung begriffener eiweissartiger Körper. Da man nun bis jetzt im Unklaren ist, welche von den stickstofffreien Körpern der Hefe vorzugsweise zur Nahrung dienen, in welchem Zustande der in Zersetzung begriffene eiweissartige Körper befindlich sein muss, ob auch andere Eiweissstoffe der Hefe zur Nahrung dienen können, oder ob die Hefe auch durch die sich bei der Gährung aus Zucker und Eiweiss bildenden Producte (Kohlensäure, Ammoniak, Milchsäure etc.) ernährt werden kann, so hat G. Leuchs Versuche über diese Fragen angestellt. Diese Versuche wurden sämmtlich unter gleichen Umständen in Bezug auf Dauer und Temperatur ausgeführt. Zur Bestimmung der gebildeten Hefe verfuhr Leuchs so, dass er den Alkohol bestimmte, der durch die fragliche Quantität der Hefe aus einer Normalzuckerlösung gebildet wurde. Dieser Methode lag die Beobachtung zu Grunde, dass eine kleine Menge Hefe, zu einer wässerigen Lösung einer grösseren Menge Krümelzucker gesetzt, bei kurzer Versuchsdauer um so mehr Alkohol bildet, je mehr Hefe zugegen ist. 0,50 Th. frische Hefe erzeugten in einer Zuckerlösung von 15 Th. Krümelzucker in 100 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Milchsäure nach 60 Stunden 0,75 Proc. Alkohol; 1 Th. derselben Hefe 1,4 Proc. und 2 Th. 2,7 Proc. Alkohol.

Die Bestätigung, dass freier Luftzutritt zum Gedeihen der Hefe nothwendig sei, fand Leuchs darin, als er zwei ganz gleiche zuckerige Flüssigkeiten, die eine in einem hohen Gefässe, die andere in einer flachen Schale mit Hefe versetzte. In letzterer hatte sich fast 40 Proc. Hefe mehr erzeugt, als im ersteren.

Die richtige Concentration der Flüssigkeit, in welcher die Hefe leben soll, ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil entweder, wenn dieselbe zu verdünnt ist, der Inhalt der Hefenzellen in das Wasser austreten würde oder in anderem Falle, die zu concentrirte äussere Flüssigkeit dem Inhalte der Zellen Wasser entziehen würde. Leuchs hat darüber verschiedene Versuche angestellt, die ihn zu

dem Resultate führten, dass eine Quantität von 12—15 Theilen Zucker auf 100 Th. Wasser das richtigste Verhältniss ist, was ohne Schaden für die Hefenausbeute weder nach der einen noch der andern Seite überschritten werden kann. In Bezug auf den relativen Werth stickstoffhaltiger Körper zur Hefengewinnung erhielt Leuchs folgende Resultate:

Ein Zusatz von Leim (3 Th.), frischem Hühnereiweiss (6 Th.) und gesäuertem Kleber (4 Th.) zu 5 Th. Krümelzucker, 4 Th. Dextrin und 4 Th. Stärke schaden der Entwickelung der Hefe. Am unbrauchbarsten ist der Leim, während die mit Hühnereiweiss oder gesäuertem Kleber versetzten Portionen eine etwas grössere Ausbeute zeigten. Ebenso zeigte es sich, dass Weizenmehl nicht vortheilhaft ist, die Ausbeute der Hefe verringert sich um so mehr, je weniger Zucker im Verhältnisse zum Mehle vorhanden war.

Frischer ausgeschiedener Kleber liess weder einen Vortheil noch einen Nachtheil auf das Wachsthum der Hefe beobachten. Dagegen gab eingemaischtes Weizenmehl (15 Th.) mit Wasser (100 Th.) und Hefe (1 Th.) und einem Zusatze von 2 Tropfen Milchsäure nach Beendigung des unter gleichen Umständen mit allen übrigen ausgeführten Versuches 1,6 Th. Hefe, in einem flachen Gefässe sogar 2,3 Th. Hefe. Sehr gute Resultate lieferte auch Zusatz von Malz zu einem Gemische von Krümelzucker, Stärke, Hefe und etwas Milchsäure, selbst bei Anwendung von wenig Zucker. Ebenso bewirkte Sauerteig ein günstiges Ergebniss.

Vor allen stickstoffhaltigen Körpern befördern jedoch Ammoniakverbindungen das Wachsthum der Hefe. Es wurde zu den Versuchen eine Flüssigkeit angewandt, die man erhält, wenn man Knochen mit Salzsäure übergiesst. Ein Zusatz von 3 Th. dieser mit Milchsäure versetzten Salzlösung zu 100 Th. Wasser, 5 Th. Krümelzucker, 4 Th. Stärke, 4 Th. Dextrin und 1 Th. Hefe gab 3,0 Th. Hefe.

Unter den stickstofffreien Körpern zeigte der Rohrzucker den geringsten relativen Werth zur Hefengewinnung, indem sich in einer Lösung desselben mit sauer gewordenem Kleber und mit Hefe letztere verringerte. Aber auch Dextrin und Kleister geben insofern ungünstige Resultate, als mit diesen Stoffen keine Zunahme der Hefe beobachtet werden konnte. Besser als die vor-

hergehenden Stoffe wirkte der Krümelzucker: aus 1 Th. Hefe erhielt man 1,3 Th. derselben. Rohrzucker mit Dextrin und Stärkezucker mit Dextrin gab schlechte Resultate. Am besten wirkte Stärkezucker zugleich mit Stärkemehl angewandt. Aus 1 Th. Hefe 1,6 Th. derselben.

Das interessante Ergebniss mit den Ammoniaksalzen veranlasste Leuchs, noch weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, indem er Salzflüssigkeiten, denen die Verhältnisse in den Aschenbestandtheilen der Hefe zu Grunde lagen, mit Stickstoff in der Form von Ammoniak vermischte. Mit diesen Nährflüssigkeiten wurden ganz ausgezeichnete Resultate erlangt. Die Mengenverhältnisse dieser Versuche waren folgende: Zu 100 Th. Wasser 12 Th. Krümelzucker, 3 Th. Stärke als Kleister und 1 Th. Hefe. Hierzu kommen in verschiedenen Versuchen variirende Mengen obiger Salze. Hierbei zeigte sich, dass ein Zusatz von 0,16—0,25 Th. Salz zu obigem Verhältnisse die günstige Ausbeute von 6,2 Th. Hefe bietet, während ein Minder oder Mehr der Salze über dieses Verhältniss minder günstige Resultate darbietet. Zur Vergleichung der beiden stickstoffhaltigen Nahrungsmittel der Ammoniaksalze und des Malzes, welche unzweifelhaft am wirksamsten sind, stellte Leuchs schliesslich folgende Versuche an: Ein Absud von 1 Th. Hopfen in 40 Th. Wasser wurde zu 150 Th. mittelst 600 Th. Wasser bei 60° eingemaischten Malzschrot gebracht und die geklärte Zuckerlösung auf 20° abkühlen gelassen. Dann liess man sie mit 10 Th. Hefe 60 Stunden lang gähren, sammelte Ober- und Unterhefe und wog dieselben. Man erhielt 40 Th. frischer Hefe. Mit der Normalzuckerlösung wie gewöhnlich geprüft, entsprachen diese 40 Th. gewogene Hefe ziemlich genau 40 Th. berechneter Hefe. 30 Th. Stärke wurden mit 100 Th. Wasser zu Kleister gekocht, 120 Th. Krümelzucker, 10 Th. Hefe und 1,6 Th. phosphorsaure Ammoniaksalze zugethan. Man erhielt durch Wägung bloss 25 Th. Hefe, aber diese 25 Th. erwiesen sich bei ihrer Prüfung mit der Normalzuckerlösung als gleichwerthig mit 60 Th., d. h. die durch phosphorsaure Ammoniaksalze erhaltene Hefenausbeute ist dem Gewicht nach geringer, als die durch Malz erhaltene, hat indess nichts desto weniger ungefähr 50 Proc. mehr Werth. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich auf der grösseren Reinheit derselben, die man auch schon aus der helleren Farbe und dem geringeren specifischen Gewichte schliessen kann. Weitere Mittheilungen über

diesen Gegenstand behält sich Leuchs noch vor. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93.*) *B.*

Fehler bei der Ablieferung des Spiritus nach dem Rauminhalt.

C. Stammer resumirt die Nachtheile, welche den Verkäufer beim Verkauf des Spiritus nach Rauminhalt gewöhnlich treffen oder treffen können und verweilt hauptsächlich bei den durch Temperaturunterschiede herbeigeführten. Abgesehen davon, dass selbst die auf solche Verhältnisse berechneten Tabellen ausser der Schwierigkeit beim Gebrauch immer noch Uebelstände zulassen, kommt derselbe auf die einzig richtige Methode, den Spiritus nach Gewicht und nicht nach dem Rauminhalt im Grossen zu verkaufen. Man hat dann nur die Stärke wie gewöhnlich zu bestimmen, das Nettogewicht der beliebig vollen Fässer zu ermitteln und dieses Nettogewicht nach Tabelle VII der „zur Bestimmung des wahren Volumens geistiger Flüssigkeiten von verschiedener Stärke bei verschiedenen Wärmegraden von Brix“ in der 3ten Auflage erschienenen Tabellen auf den usancemässigen, zur Berechnung nothwendigen Quartinhalt zu reduciren, um stets das Richtige zu finden. Eine Aichung der Fässer ist dann nicht mehr nöthig und die wenig veränderliche Tara kann leicht und nach Bedürfniss controlirt werden.

Nach dieser Weise würde man finden, dass ein Fass von 500 Quart bei der Normaltemperatur von $12\frac{1}{2}^0$ R. 987 Pfund netto wiege, entsprechend nach der angegebenen Tabelle 500 Quart. Ebenso würde das Fass, da nichts verloren ging, bei allen übrigen Temperaturen von $+7^0$, 0^0 und -7^0 ebenfalls 987 Pfund wiegen, und mithin, da die Stärke sich stets auf 80 Proc. ergiebt, in allen Fällen nach Tabelle VII 500 Quart, mithin 40,000 Quartprocente zur Berechnung geben. (*Schles. landwirth. Ztg. 9. März 1865. — Dingl. Journ. Bd. 167. H. 3. S. 236.*) *Bkb.*

Ueber Dichtung der Spiritusfässer.

Um Spiritusfässer zu dichten, wendet Dullo mit bestem Erfolge eine Lederlösung an. Zu diesem Behufe wird 1 Pfd. Lederabfälle in 2 Loth Oxalsäure und 2 Pfd. Wasser gelöst, die Lösung allmälig mit 3 Pfd.

warmem Wasser verdünnt und das Fass damit ausgestrichen. Sobald die Masse trocken ist, bräunt sie sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft und ist nun ganz unlöslich in Alkohol; sie verdichtet alle Poren, springt nicht ab, ist billig herzustellen und leicht zu handhaben. (*Deutsch. illustr. Gew. Ztg.*) *B.*

Rothweinverfälschung.

In Folge einer Aufforderung höheren Orts sah sich das Polizei-Präsidium in Berlin veranlasst, aus sanitätspolizeilichen Rücksichten eine chemische Untersuchung der in Berlin in so grossem Massstabe angefertigten künstlichen und zum Verkauf gegebenen Rothweine vornehmen zu lassen. Bei der Untersuchung hat sich herausgestellt, dass der dem Sachverständigen übergebene Wein zwar ohne alle Zuthat von Wein künstlich fabricirt war, indessen aber keine der Gesundheit gefährlichen Stoffe enthielt, dass demselben aber anderseits auch alle die wohlthätig wirkenden, natürlichen Eigenschaften des wirklichen Weins fehlten, auf die es unter Umständen, wie z. B. in Fällen, wo der Wein ärztlich verordnet wird, hauptsächlich ankommen muss. Dieser auf künstlichem Wege hergestellte Wein gleicht vielmehr nach diesem Gutachten in seinen Bestandtheilen und Wirkungen so ziemlich dem gewöhnlichen Branntwein, dem die Wissenschaft zwar Farbe und Bouquet, nicht aber die eigenthümliche Natur des Weines zu geben vermochte. Eine andere Probe angeblichen Bordeauxweines bestand aus einem geringen Landwein, der durch Zusatz chemischer Mittel dem wirklichen französischen Rothwein ähnlich gemacht, dabei aber ebenfalls frei war von der Gesundheit schädlichen Substanzen.

In Folge dieses Ergebnisses und anderer Ermittelungen sind vom Polizei-Präsidium umfassende Massregeln ergriffen, um dieser betrügerischen Industrie entgegen zu treten durch eine strenge Controle der Weinfabrikation. (*Staatsbürger Ztg. Juli 1865.*) *B.*

Ueber die Zunahme der Säure im Biere bei freiem Luftzutritt.

Bekanntlich zeigt eine jede Biersorte, wenn sie dem freien Luftzutritt ausgesetzt wird und auf diese Weise umschlägt, wie man gewöhnlich sich auszudrücken pflegt,

eine starke saure Reaction, welche durch die Bildung von Milchsäure, bisweilen auch durch Spuren von Essigsäure bedingt wird. Die Bildung der Milch- und Essigsäure steht im innigsten Zusammenhange mit dem Verhältnisse des Alkohols zum Extracte des Bieres, welches stets Proteinstoffe enthält.

Um nun die Ursache und die Temperatur, unter welcher die genannten Veränderungen im Biere vorgehen, genauer zu studiren, sind von M. Bayerl drei Reihen von Versuchen angestellt worden.

Zu den Versuchen wurde die von A. Mair angegebene Methode benutzt, welche ihrer leichten Anwendung wegen bestens empfohlen zu werden verdient. Das Verfahren beruht auf der Neutralisation des entkohlensäuerten Bieres durch Kalkwasser von bestimmtem Gehalte. Als Vorversuch werden 50 C.C. Kalkwasser mit Probeoxalsäure (2,25 Grm. Oxalsäure zum Liter Wasser) versetzt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

Die Kohlensäure wird aus dem Biere dadurch entfernt, dass man 30 C.C. Bier mit 20 Grm. Zuckerpulver bei 80° C. in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren vermischt. Ist auf diese Weise die Kohlensäure ausgetrieben, so lässt man von dem titrirten Kalkwasser bis zur vollkommenen neutralen Reaction des Bieres zufliessen.

Zur ersten Versuchsreihe wurde zu den Versuchen in einem Glascylinder 1 Liter des frischen Bieres unbedeckt und in einem verschlossenen Schranke aufbewahrt bei der Temperatur eines mässig geheizten Laboratriums. Die Versuchsreihe begann am 5. November und schloss am 3 December desselben Jahres. Eine zweite Versuchsreihe wurde angestellt im Monat Mai. Das Bier wurde in Portionen von 50 C.C. in Gläsern aufbewahrt. Die Untersuchung der dritten Reihe fällt in die Tage vom 14—23. Juni, und wurde mit Natronlauge ausgeführt.

Die Resultate dieser Versuche ergaben, dass die Zunahme der Säure um so rascher erfolgte, je höher die Temperatur war. In den kalten Novembertagen war die Säure beinahe 26 Tage in Zunahme begriffen, in den Tagen des Mai und Juni bei einer Temperatur von nahe 16,5° C. nur 7—8 Tage. Die Säuerung erfolgte hier somit viel rascher, desgleichen auch die Abnahme der Säure. Auch zeigte sich ferner, dass Bier in kleinen Mengen aufbewahrt, schneller sauer wurde, als in grösserer Quantität. In allen Versuchsreihen bildete sich gegen

den Zeitpunct der höchsten Säurezunahme, und noch mehr bei deren Abnahme eine grosse Menge Hefe, so dass das Bier ganz dickflüssig wurde.

Um dem Sauerwerden und raschen Fortschreiten der im Biere beständig vorhandenen Gährung vorzubeugen, ist die Anlage von möglichst frischen Kellern (Felsen- und Eiskellern) und durch Aufbewahren des Bieres in grossen Fässern in denselben nöthig. (*Buchn. n. Repert Bd. 14. 8 u. 9.*) *B.*

Ueber die Phosphorsäurebestimmung im Biere.

Was die Methode der Phosphorsäurebestimmung in Biere betrifft, so erhält man nach Vogel die zuverlässigsten Resultate nach der auch von Keller schon angewendeten Methode durch directe Fällung der aus der Asche mittelst essigsauren Bleioxydes abgeschiedenen Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia. Zu diesem Zwecke wird eine gewogene Menge des auf Phosphorsäure zu untersuchenden Bieres, ungefähr 300 Grm., zur Trockne abgeraucht und eingeäschert, die salpetersaure Lösung der Asche mit Ammoniak versetzt und der in Essigsäure gelöste Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Nach der Zersetzung des Bleiniederschlages mit Schwefelammonium bestimmt man im Filtrate die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia. Die Umständlichkeit dieser Methode kann dadurch wesentlich vermindert werden, dass man die Asche mit essigsaurem Bleioxyd oder Eisenchlorid titrirt, wodurch der directen Fällung sehr nahe stehende Resultate erhalten werden. Da aber hiermit noch nicht das zeitraubende und auch manche Fehlerquelle mit sich führende Einäschern des Bieres umgangen wird, so schien es wünschenswerth, diese Art der Untersuchung durch ein directes auf das Bier unmittelbar anwendbarer Titrirverfahren zu vereinfachen. Vogel hat die in neuerer Zeit vielfach gebrauchte Titrirmethode mit essigsaurem Uranoxyd nach Pincus zur Phosphorsäurebestimmung im Biere sehr geeignet gefunden.

Es entsteht auf Zusatz von essigsaurem Uranoxyd im Biere ein sehr voluminöser Niederschlag von schmutzig gelber Farbe, welcher sich bei mehrmals wiederholtem Aufkochen bald senkt, so dass es leicht möglich wird, die Beendigung des Versuches durch die braune Fällung eines herausgenommenen Tropfens durch Blutlaugensalz zu erkennen. Um das Schäumen zu vermeiden, muss das

Bier vorher durch Schütteln in einer offenen Flasche möglichst von Kohlensäure befreit werden.

Vergleichende Phosphorsäurebestimmungen in derselben Biersorte mit dieser Titrirmethode und der directen Fällung haben jederzeit sehr übereinstimmende Resultate gegeben. Von einer Biersorte z. B., welche nach vorhergehender directer Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia 0,584 Grm. Phosphorsäure pro Liter enthielt, ergaben sich durch Titrirung mit essigsaurem Uranoxyd 0,604 Grm.; in einem weiteren Beispiele waren statt 0,654 Grm. durch die Titrirmethode 0,666 Grm. Phosphorsäure erhalten worden u. s. w.

Hieraus ist ersichtlich, dass dieses Titrirverfahren im Vergleich zu anderen Methoden in kürzester Zeit die Ausführung von Phosphorsäurebestimmungen im Biere gestattet.

Hieran anschliessend, bemerkt Vogel, dass die in dem Biere nachgewiesene Phosphorsäuremenge für die Ernährung nicht bedeutungslos sein dürfte, welches sich aus dem Vergleiche derselben mit dem Phosphorsäuregehalte des Fleisches ergiebt. Nach Vogel's Versuchen enthält 1 Zollpfund frisches Ochsenfleisch durchschnittlich 2 Grm. Phosphorsäure. Wird nun der Gehalt eines Liters Bier in runder Summe zu 0,6 Grm. Phosphorsäure festgesetzt, so würde durch die Consumtion von $3\frac{1}{2}$ Liter Bier dem Organismus eben so viel Phosphorsäure zugeführt, als durch 1 Pfd. Fleisch, oder 8—10 Loth Fleisch liefern so viel Phosphorsäure, als 1 Liter Bier. Beim Doppelbier, dessen Gehalt an Phosphorsäure 0,9 Grm. pro Liter beträgt, stellt sich das Verhältniss zum Fleische natürlich noch günstiger heraus. Von diesem Doppelbiere ersetzen 2,3 Liter 1 Pfd. Fleisch und umgekehrt 14 Loth des Fleisches ein Liter dieses Doppelbieres an Phosphorsäuregehalt.

Dickson hat durch eine Reihe von Analysen in den Aschen englischer Biere nicht unbedeutende aber sehr wechselnde Mengen von Phosphorsäure nachgewiesen. Vogel's zahlreiche Untersuchungen über den Phosphorgehalt des Bieres, namentlich der Münchener Winterbiere und Doppelbiere haben keine so grosse Schwankungen ergeben. Durchschnittlich hat derselbe im Münchener Winterbiere per Liter 0,5 Grm. Phosphorsäure, im Doppelbiere 0,9 Grm. PO^5 gefunden. (*Buchn. n. Repert. Bd. 14.* 8 u. 9.) *B.*

Untersuchung des Bieres auf Aloë.

Rauwez schlägt vor, zur Untersuchung eines Bieres auf seinen Gehalt an Aloë den in den Tonnen sich bildenden Absatz auf ein Filter zu spülen und nachher mit Alkohol zu behandeln. Der Auszug giebt alsdann beim Eindampfen bei Anwesenheit von Aloë einen aus diesem Körper bestehenden Rückstand. Rauwez gelang es, auf diese Weise, in einem sonst sehr guten Biere Aloë nachzuweisen. (*Journ. de Chim. méd. — Chem. Centralbl. 1865. 12.*) *B.*

Fassglasur für Bierbrauer.

Dullo empfiehlt als solche folgende bewährte Mischung. Das Innere des Fasses wird zweimal mittels eines Pinsels mit einer Lösung von $^1/_2$ Pfd. Colophonium, 4 Loth Schellack, 2 Pfd. Terpenthin und 1 Loth gelben Wachs in 1 Quart Alkohol bestrichen. Sobald der zweite Anstrich getrocknet ist, überstreicht man noch einmal mit einer reinen Schellacklösung von 1 Pfd. Schellack in 1 Quart Alkohol. Dieser Firniss schliesst alle Poren, springt nicht ab und giebt dem Biere durchaus keinen fremdartigen Geschmack. (*Deutsch. illustr. Ztg.*)

B.

Ein neuer Fall der Aetherbildung, von Wanklyn.

Vor mehren Jahren zeigten Frankland und Wanklyn, dass Jodäthyl mit Wasser auf 150° erhitzt Jodwasserstoffsäure und Aether giebt. Eine ähnliche Reaction tritt ein, wenn man bei 100° Rosanilin mit Jodäthyl und Alkohol erhitzt, es bildet sich Jodäthylrosanilin (Violett, Hofmann) und gewöhnlicher Aether. Die Reaction lässt sich so erklären:

Von den drei Molecülen Jodwasserstoffsäure welche aus der Reaction von drei Molecülen Jodäthyl auf ein Molecül Rosanilin resultiren, sättigt das eine das Aethyl-Rosanilin und die beiden anderen reagiren auf den Alkohol:

$$2\,HJ + 2\,C^4H^6O^2 = 2\,HJ + H^2O^2 + (C^4H^5O)^2$$

oder es entsteht auch direct der Aether nach der Gleichung

$$C^4H^5J + C^4H^6O^2 = HJ + (C^4H^5O)^2.$$

(*Annal. de Chim. et de Phys. Déc. 1864.*) *Dr. Reich.*

Ueber eine allgemeine Eigenschaft der Aether.

Eine der allgemeinsten Eigenschaften der Aether ist unbedingt die Zersetzung, welche dieselben in der Wärme durch Alkalien erleiden, indem sie sich in Alkohol und in die entsprechenden Säuren verwandeln. H. Gal hat Versuche angestellt, ob diese Zersetzung nicht auch unter dem Einflusse anderer Agentien eintreten könne.

Lässt man die Chlorverbindung eines Säureradicals auf einen Alkohol einwirken, so entsteht der entsprechende Aether und Salzsäure nach der Formel:

$$A Cl + \left.\begin{matrix} B \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} B \\ A \end{matrix}\right\} O^2 + HCl.$$

A bezeichnet ein Säureradical, B ein Alkoholradical. Die Bromüre und Jodüre der Säureradicale verhalten sich den Alkoholen gegenüber ganz analog. Gal versuchte nun, die umgekehrte Reaction hervorzubringen, indem er z. B. Bromwasserstoffsäure auf einen Aether einwirken liess. Die Zersetzung konnte nur nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} B \\ A \end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \left.\begin{matrix} B \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} A \\ H \end{matrix}\right\} ^2$$

und nicht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} B \\ A \end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \left.\begin{matrix} B \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} A \\ Br \end{matrix}\right.$$

verlaufen, denn im zweiten Falle würde das Bromür des Säureradicals auf den Alkohol einwirken. Die Bromwasserstoffsäure hat Gal gewählt, weil sie beständiger als die Jodwasserstoffsäure und weniger beständig, als die Chlorwasserstoffsäure ist.

Aether aus der Reihe der fetten Säuren, $C^{2n}H^{2n}O^4$. Wenn man Ameisensäuremethyläther mit vollständig trockner Bromwasserstoffsäure sättigt, in Röhren einschliesst und im Wasserbade einige Stunden lang erhitzt, so findet man nach dem Oeffnen in der Röhre einen brennbaren Dampf mit ätherischem Geruche: Brommethyl. Bei Wiederholung des Versuches bleibt in der Röhre zuletzt eine bei 100°, siedende Flüssigkeit, welche in Wasser und in Kalilauge vollständig löslich ist. Der Essigsäure-, Buttersäure- und Oenanthylsäuremethyläther verhalten sich eben so. Wendet man statt des Methyläthers die entsprechenden Aethyläther an, so erhält man Bromäthyl und die entsprechenden Säuren.

Aether aus der Reihe der aromatischen Säuren, $C^{2n}H^{2n-8}O^4$. — Es wurde Benzoësäureäthyl- und Methyläther untersucht. Man sättigt dieselben voll-

ständig mit Bromwasserstoffsäure und erhält eine vollständige Spaltung. Nach jeder Sättigung wurde die Röhre im Wasserbade erhitzt.

Aether aus der Reihe der Oxalsäure, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$. Es wurde Oxalsäure-, Bernsteinsäure-, Korksäuremethyl- und Aethyläther untersucht. Auch hier erhält man eine vollständige Spaltung.

Aether der Kohlensäurereihe, $C^{2n}H^{2n}O^6$. Bei der Anwendung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure-Aethyläther entstanden Bromäthyl, Wasser und Kohlensäure, die Verbindung $C^2H^2O^6$ zerfällt also bei ihrer Entstehung sofort in Wasser und Kohlensäureanhydrid. Bei Lösung der Bromwasserstoffsäure in einem Aether findet eine sehr wahrnehmbare Temperaturerhöhung statt; zur Vollendung der Reaction muss man aber das Gemenge stets einige Zeit hindurch auf 100° erhitzen. Mit den Versuchen, die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf solche Aether zu untersuchen, welche sich wie der Cyansäureäther und die Cyanüre der Alkoholradicale gegen Kali anders verhalten, ist Gal beschäftigt. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 20.*) *B.*

Viertel-kohlensaures Aethyloxyd.

Das von Williamson zuerst beschriebene drittelameisensaure Aethyloxyd wurde von demselben durch Einwirkung des Natriums auf weingeistige Lösung von Chloroform hergestellt. H. Bassett hat nun dieselbe Methode auch zur Erzeugung anderer basischer Aetherarten zu benutzen versucht. Das Chlorpikrin war aber nur geeignet, gute Resultate zu geben (*Journ. Chem. Soc.* (2) *II.*) und zwar lieferte es viertel-kohlensaures Aethyloxyd.

40 Grm. Chlorpikrin wurden mit 10 Unzen absoluten Alkohol in einer mit aufrechtem Kühler versehenen Flasche allmälig mit 24 Grm. Natrium versetzt und während der ganzen Zeit im Sieden erhalten. Schliesslich destillirte man den Weingeist ab und behandelte den Rückstand mit Wasser, wobei ein Oel obenauf schwamm.

Das vom Wasser abgehobene und über Chlorcalcium getrocknete Oel wurde fractionirt und gab ein farbloses Oel von 0,925 spec. Gew., welches bei 158—159° kochte, einen eigenthümlich aromatischen Geruch besass und aus $4(C^4H^5O), C^2O^4$ bestand. Dampfdichte 6,8 (berechnet 6,65).

Mit weingeistigem Kali lieferte der Aether kohlen-

saures Kali, mit Natrium geglüht weder Stickstoff noch Chlor.

Beim Behandeln desselben (10 Grm.) mit wasserfreier Borsäure destillirte gewöhnlicher kohlensaurer Aether über.

Die Entstehung und Zersetzung des einbasigen kohlensauren Aethers erklärt sich demnach so:

$$\underset{\text{Chlorpikrin}}{C^2(NO^4)Cl^3} + 4\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Na\end{matrix}\right\}O^2) = 3\,NaCl + NaO, NO^3 + C^2(C^4H^5)^4O^8.$$ Ferner:

$$C^2(C^4H^5)^4O^8 + 4\,BO^3 = (C^4H^5O)^2, C^2O^4 + (C^4H^5O)^2, 4\,BO^3.$$

Wahrscheinlich wird sich der dem Williamsonschen dreibasischen Ameisenäther entsprechende dreibasische Essigsäure-Aethyläther aus Malaguti's zweifach gechlortem Aether $= 2\,(C^4H^3Cl^2O)$ nach folgender Gleichung darstellen lassen:

$$2\,(C^4H^3Cl^2O) + 4\,(C^4H^5NaO^2) = 4\,NaCl + (C^4H^5O, C^4H^3O^3) + (C^4H^5O)^3, C^4H^3O^3.$$

Die anomale Zunahme des Eisessigs im specifischen Gewichte bei Zusatz von einer gewissen Menge Wasser erklärt sich vielleicht ebenfalls durch die Tendenz zur Bildung eines analogen Hydrats, dessen Zusammensetzung $C^4H^4O^4 + 2\,HO = 3\,HO, C^4H^3O^3$ ist.

Der gewöhnliche und dreibasische Ameisenäther stehen in einer bemerkenswerthen Beziehung zu den Glyceriden und deren Aethern: dem einfachen Ameisenäther $= C^4H^5O, C^2HO^3$ entspricht der Glycerinäther (Monäthylin) $= C^4H^5O, C^6H^5O^3$, dem dreibasischen Ameisenäther $= (C^4H^5O)^3, C^2HO^3$ entspricht das Triäthylin $= (C^4H^5O)^3, C^6H^5O^3$.

Demnach scheint es 2 verschiedene Reihen isomerer Körper zu geben, von denen die eine sich von den dreiatomigen Alkoholen, die andere von den fetten Säuren ableitet. Wissenswerth würde es sein, ob wasserfreie Borsäure aus den Glyceriden direct die von Reboul beschriebenen Glycerinäther erzeugt.

Die bestuntersuchten Salze einiger von Alkoholen abstammenden Säuren geben zu erkennen, dass man die letzteren eintheilen kann in solche, deren normale Basicität geringer ist als ihre Atomicität und in solche, bei denen sie die gleiche ist. Als Beispiele dienen die zweibasisch-milchsauren, die basisch äpfelsauren Salze von Kupfer- und Zinkoxyd mit 3 Atomen Metalloxyd, einige basisch-weinsaure und citronensaure Kupfersalze mit 4 Atomen Metalloxyd und das zuckersaure Bleioxyd mit 6 Atomen Metalloxyd.

In den meisten basischen Salzen der zweiten Classe ist die Anzahl der Atome des Metalloxyds grösser als die Zahl der Wasseratome, von denen der ursprüngliche Alkohol sich ableitet, und trifft zusammen mit der Atomicität des Alkoholradicals, wenn dieses durch Austritt von Wasserstoff verändert wird. (*Journ. für. prakt. Chem. Bd. 94. 8.*) *B.*

Ueber einige Reactionen des Monochloräthers

berichtet A. Bauer. Derselbe stellte früher mit Adolph Lieben durch Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf den Monchloräther (C^4H^4ClO, C^4H^4ClO) Verbindungen dar, in denen die 2 Atome Chlor durch Alkoholradicale ersetzt sind. Nun hat Bauer Versuche darüber angestellt, ob es nicht möglich sei, die 2 Atome Chlor des Monochloräthers durch sauerstoffhaltige Radicale oder durch Sauerstoff selbst zu ersetzen. In ersterem Falle würde man Verbindungen erhalten, welche zwischen den Aethern und Säureanhydriden stehen, in letzterem Falle dagegen war zu erwarten, dass eine dem Aldehyde isomere Substanz entstehen würde. Zu diesen Versuchen diente Monochloräther, welcher durch Einleiten von Chlor in Aether wie folgt dargestellt worden war.

1 Pfd. reiner wasserfreier Aethyläther wird in eine Woulf'sche Flasche gethan und während diese mit kaltem Wasser gut gekühlt wird, langsam so viel Chlor durchgeleitet, als etwa der halben theoretisch berechneten Menge entspricht. Die Flüssigkeit wird hierauf in einer Retorte im Wasserbade so lange destillirt, als etwas übergeht. Der Rückstand, welcher gewöhnlich schwarz aussieht, wird aufbewahrt, das Destillat jedoch wieder wie oben mit Chlor behandelt, dann wieder im Wasserbade erhitzt, der Rückstand mit dem früheren vereinigt u. s. w. Schliesslich werden die bei den Destillationen erhaltenen und vereinigten Rückstände im Oelbade destillirt und das von 135° bis 150° C. Destillirende wird rectificirt. So erhält man nahezu keine über 150° C. siedende Producte.

I. Bei Einwirkung von granulirtem Zink auf Monochloräther erhält man eine schwarze, kohlige und harzartige Masse und unter den flüchtigen Producten Essigäther und Chloräthyl. Aehnlich wirkt Zinknatrium, nur noch heftiger.

II. Reaction des essigsauren Natrons auf

Monochloräther. Es wurde 1 Aeq. = 110 Grm. essigsaures Natron in Alkohol gelöst, unter Abkühlung nach und nach 1 Aeq. = 150 Grm. reiner Monochloräther zugefügt, hierauf das Gemisch in einem Apparate, der das Condensiren und Zurückfliessen der Dämpfe gestattete, 40 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, darauf der Inhalt des Ballons abdestillirt, das Destillat mit Wasser versetzt, die hierbei abgeschiedene unlösliche Flüssigkeit mittelst Scheidetrichter getrennt und destillirt.

Es ging anfangs unter 100° C. eine nicht unbeträchtliche Menge Essigäther über, dann stieg die Temperatur rasch bis gegen 150° und es destillirte die Hauptmenge bei 150 bis 160° C. Ueber 160° C. zersetzt sich der Retorteninhalt unter Verkohlung und Entwickelung von HCl-Dämpfen.

Der bei 150 bis 160° C. überdestillirte Theil der Flüssigkeit wurde mit verdünnter wässeriger Kalilauge in zugeschmolzener Glasröhre mehrere Stunden hindurch erhitzt, hierauf von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, über CaCl getrocknet und destillirt. Der Siedepunct dieser Producte war nahezu constant bei 155° C., die Analyse derselben führte zu der Formel $[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O]$, welche die Dampfdichte 5,29 fordert, während als solche 5,366 gefunden wurde. Diese Verbindung ist identisch mit der von Lieben (Aug. 1864) aus Monochloräther durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilösung erhaltenen. Sie ist als Aethyläther zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor, ein anderes Atom Wasserstoff hingegen durch das einatomige Radical Oxäthyl = $C^4H^5O^2$ ersetzt ist. Im völlig reinem Zustande eine angenehm riechende, bei 155° C. siedende Flüssigkeit. Ihre Bildung erhellt aus der Gleichung

$$(C^4H^4ClO)^2 + NaO, C^4H^3O^3 + C^4H^6O^2 = [C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O] + C^4H^4O^4 + NaCl.$$

In dieser Zersetzung spielt das essigsaure Natron nur eine vermittelnde Rolle und der neue Aether verdankt seine Entstehung bloss der Einwirkung des Alkohols auf den Monochloräther, denn:

$$(C^4H^4ClO)^2 + C^4H^6O^2 = HCl + [C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O].$$

III. Reaction von Silberoxyd auf Monochloräther. Das gepulverte Silberoxyd muss in kleinen Mengen zur ätherischen Lösung des Monochloräthers gefügt, von Zeit zu Zeit dieses Hinzugeben unterbrochen und

die Flüssigkeit abgekühlt werden, um die heftige Reaction zu verhüten. Erhitzt man dann die Mischung in einem mit Kühlschlange versehenen Kolben, so erhält man ebenfalls als Hauptpruduct die bei 154—155° C. siedende Verbindung $[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O]$.

Sie entsteht hier nach der Gleichung:

$$(C^4H^4ClO)^4 + (C^4H^5O)^2 + 2\,AgO = 2\,[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^5O^2)O] + 2\,AgCl.$$

IV. Reaction des trocknen essigsauren Silberoxyds auf Monochloräther. Hierbei entsteht Essigäther und eine bei 170—180° C. destillirende Flüssigkeit von der Formel $[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^3O^2,O^2)O]$. Diese letztere ist als Aether zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor und ein anderes Atom Wasserstoff durch das Radical Oxacetyl $= (C^4H^3O^2,O^2)$ ersetzt ist. Dampfdichte gefunden = 5,829, berechnet = 5,76. Ihre Bildung erhellt aus folgender Gleichung:

$$(C^4H^4ClO)^2 + AgO, C^4H^3O^3 = AgCl + [C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^3O^2, O^2)O].$$

Durch Einwirkung der Wärme, des Wassers und Kalis zersetzt sich diese Verbindung unter Bildung von Essigäther, essigsaurem Kali und Chlorkalium.

$$[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^4H^3O^2, O^2)O] + 2\,(KO, HO) = (C^4H^5O, C^4H^3O^3) + KO, C^4H^3O^3 + KCl + 2\,HO.$$

V. Reaction des ameisensauren Bleioxyds auf Monochloräther. Hierbei entsteht der zwischen 60—70° C. siedende Ameisensäureäthyläther und eine zwischen 180° und 200° C. siedende Flüssigkeit, deren Formel $[C^4H^4ClO, C^4H^4(C^2HO^2, O^2)O]$ ist. Letztere muss als Monochloräther betrachtet werden, in welcher 1 Atom Chlor durch das Radical C^2HO^4 ersetzt ist. Bei diesen Arbeiten betheiligt sich auch Herr Julius Weinzierl. (*Wien. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. 50. Bd. V. H. II. Abth. S. 470—480.*)

H. Ludwig.

Das Diäthylsulfan

von A. v. Oefele aus Schwefeläthyl $(C^4H^5S)^2$, und rother rauchender Salpetersäure dargestellt, ist Schwefeläthyl, welches noch 4 Atome Sauerstoff aufgenommen hat; die Verbindung zeigt daher die Zusammensetzung $(C^4H^5)^2, S^2O^4$ und hat eine dem Diphenylsulfan (Sulfobenzid) $(C^{12}H^5)^2, S^2O^4$ analoge Constitution.

Das Diäthylsulfan ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen dünnen Tafeln; es schmilzt bei 70° C., beginnt schon unter 100° C. zu sublimiren, siedet aber erst bei 248° C. und wird von Fünffach-Chlorphosphor, Jod, Jodwasserstoffsäure und Aethylzink nicht verändert. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXXII. 86—90.*) *G.*

Triäthylsulfinjodür.

Durch Erhitzen von Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl erhielt A. v. Oefele nach dem Erkalten der Flüssigkeit eine Krystallmasse, die er betrachtet als das Jodür eines aus 2 Atomen Schwefel und 3 Atomen Aethyl zusammengesetzten Radicals, welches nach Analogie des ähnlich zusammengesetzten Triäthylamins als Triäthylsulfin zu bezeichnen ist. Die Zusammensetzung der Jodverbindung ist nämlich $= (C^4H^5)^3S^2 + J$. Der Körper krystallisirt in farb- und geruchlosen dünnen Blättchen, hat einen widrigen Geschmack und löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Das Triäthylsulfinjodür wird in wässeriger Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber leicht zersetzt. Das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen deutliche regelmässige Krystalle, welche aus Triäthylsulfinoxydhydrat $(C^4H^5)^3S^2, O + HO$ bestehen. Die Substanz zerfliesst sehr schnell an der Luft und giebt mit Säuren leicht die betreffenden Salze, die gleichfalls leicht zerfliesslich sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt in prachtvollen, dunkelrothgelben Prismen. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXXII. 82—86.*) *G.*

Ueber die aceto-pyrophosphorige Säure.

Wenn man das krystallisirte Hydrat der phosphorigen Säure mit Chloracetyl bei 120° im Verschlossenen erhitzt, so erhält man einen weissen krystallinischen Körper, welcher immer die gleiche Zusammensetzung hat. Man trocknet ihn bei 100° in einem Kohlensäurestrome, um die entstandene Chlorwasserstoffsäure und die Essigsäure zu entfernen. Löst man den Körper so in Wasser und neutralisirt fast vollständig mit Kali, so erhält man nach dem Abdampfen der Flüssigkeit Krystalle, welche sich durch Umkrystallisiren in Form von schönen, schief rhombischen Prismen erhalten lassen und das Kalisalz einer Säure sind, für

welche der Entdecker Menschutkin den Namen aceto-pyrophosphorige Säure vorschlägt.

Im freien Zustande erhält man dieselbe, wenn man das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz im Wasserbade abdampft und über Schwefelsäure trocknet; der Syrup erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche dem Phosphorigsäurehydrat sehr ähnelt, nur weniger zerfliesslich ist als dieses. Die Analyse ergab die Formel $P^2(C^4H^3O^2)H^3O^{10} + 4\,HO$. Das Krystallwasser entweicht bei 100° (gefunden: 11,90 C, 3,60 H und 33,45 P; berechnet: 12,76 C, 3,18 H und 32,98 P.).

Die aceto-pyrophosphorige Säure ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, sie schmilzt selbst bei ziemlich hoher Temperatur nicht und zersetzt sich schliesslich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Die Zusammensetzung ihrer Salze zeigt, dass sie eine dreiatomige zweibasische Säure ist.

Das Kalisalz bildet schiefe, rhombische Prismen und hat die Formel $P^2(C^4H^3O^2)HK^2O^{10} + 5\,HO$. Bei 110° entweichen 3 HO, bei 120° geht auch das letzte Krystallwasser weg. Mit einem Ueberschusse von Kali gekocht, zersetzt sich das Salz in Acetat und Phosphit. Das Barytsalz $P^2(C^4H^3O^2)HBa^2O^{10}$ erhält man durch Fällung des Kalisalzes mittelst eines löslichen Barytsalzes in Form eines krystallinischen Niederschlages. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Säuren. Das Kalksalz $P^2(C^4H^3O^2)HCa^2O^{10}$ erhält man ebenfalls durch Fällung. Das Kupferoxydsalz ist ein grünlich-weisser Niederschlag. Das Bleioxydsalz ist ein weisser Niederschlag = $(P^2C^4H^3O^2)Pb^3O^{10}$. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit dem Kalisalze einen weissen Niederschlag.

Die Einwirkung von Acetylchlorür auf phosphorige Säure erfolgt nach der Gleichung: $2(PH^3O^6) + 2(C^4H^3O^2Cl) = P^2(C^4H^3O^2)H^3O^{10} + C^4H^4O^4 + 2\,HCl$.

Zur Entstehung der Essigsäure aus dem Acetylchlorür ist Wasser nöthig. Dieses kann nur durch das Hydrat der phosphorigen Säure gegeben werden, deren beide Molecüle sich vereinigen und 1 Mol. Wasser frei machen, welches zur Entstehung der Essigsäure Anlass giebt. Die Entstehung dieser Säure erklärt auch, warum in der zweibasischen aceto-pyrophosphorigen Säure das durch Metalle nicht ersetzbare Wasserstoffatom und das Acetyl nicht substituirt werden können. Menschutkin hat diese Substitution versucht, indem er einen Ueberschuss von Acetylchlorür mit

der phosphorigen Säure einschloss. Bei der Erhitzung auf 100° bildete sich nur der weisse Körper und der Ueberschuss des Chlorürs blieb unverändert. Bei starker Erhitzung tritt Zersetzung ein, die Masse wird roth und die Röhre enthält Phosphorwasserstoffgas.

In Berücksichtigung dieses Umstandes, dass die phosphorige Säure Wasser abgiebt, kann man die aceto-pyrophosphorige Säure als „pyrophosphorige Säure" $P^2H^4O^{10}$ betrachten, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Acetyl vertreten ist: $P^2H^3(C^4H^3O^2)O^{10}$. (*Bull. de la soc. Chim. de Paris. — Chem Centrbl. 1865. 12.*) *B.*

Cyanessigsäurebromid und Bromessigsäurecyanid.

Zur Bereitung dieser beiden Cyanidbromide wird nach H. Hübner Cyansilber in einem Rohre mit Bromessigsäurebromid, das zur Mässigung der Einwirkung mit Chloroform verdünnt ist, übergossen und das Rohr dann eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Hierauf kocht man das gebildete Bromsilber mit Aether aus. Im ätherischen Auszug entstehen bald lange weisse unlösliche Nadeln und viel später grosse durchsichtige, sehr lösliche Tafeln.

Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform oder Aether kann man die zwei krystallisirten Verbindungen leicht von einander trennen. Die schwerlöslichen Nadeln sind Cyanessigsäurebromid und haben die Zusammensetzung $C^4H^2(C^2N)O^2Br$. Sie liefern mit Wasser oder leichter mit Kali keine Blausäure, sondern neben Bromammonium oder Ammoniak und Bromkalium Cyanessigsäure und Malonsäure. Die andere leicht lösliche Verbindung ist dem Cyanessigsäurebromid gleich zusammengesetzt, hat aber die Formel $C^4H^2BrO^2C^2N$ und zerfällt mit Alkalien oder Wasser oder Alkohol gekocht in Bromessigsäure oder Bromessigäther und in Blausäure und ist demnach als das Cyanid der Bromessigsäure zu betrachten. (*Ann. d. Chem. und Pharm. CXXXI. 66—75.*) *G.*

Ueber die Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelkohlenstoff.

Lewis Thompson fand, dass Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff bei Rothglühhitze nicht neben einander bestehen können, sondern sich gegenseitig in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ($C^2S^4 + 4HO = C^2O^4 + 4HS$) zersetzen und wandte derselbe diese Reinigungs-

methode bei 15,000 Cubikfuss Gas mit dem ausgezeichnetesten Erfolge an, indem er dasselbe mit Wasserdampf gemischt durch eine rothglühende Röhre streichen liess. Die verwandte Röhre war von Gusseisen, 5 Zoll im Durchmesser und 12 Fuss lang, das Gemisch strömte durch dieselbe mit einer Geschwindigkeit von 1500 Cubikfuss die Stunde und die Röhre wurde zur Kirschrothgluth = 650° C. erhitzt. Die Hitze muss um so höher sein, je grösser die Geschwindigkeit des Gasstromes in der Röhre ist. Auf 1000 Cubikfuss Gas sind etwa 7 Cubikfuss Wasserdampf nöthig, doch schadet ein Ueberschuss nicht. Der Verf. wünscht, dass die erlangten Resultate weiter geprüft werden. (*London Journ. of arts. Febr. 1865. S. 65. — Dingl. Journ. 1865. 6. Heft. S. 480.*) *Bkb.*

Vorsichtsmassregeln gegen Gasexplosionen.

Bei den in London hierüber angestellten Versuchen hat sich gezeigt, dass Mischungen von 1 Raumth. Gas mit 10 bis 16 Raumth. atmosphärischer Luft die stärksten Explosionen geben, und dass die Explosionsfähigkeit wieder aufhört bei einem Gemenge von 1 Raumth. Leuchtgas und 4 Raumth. atmosphärischer Luft. Sobald nämlich mit 1 Raumtheile Gas 4 oder weniger Raumtheile atmosphärische Luft gemengt sind, brennt die Mischung, sobald sie angezündet wird, ruhig ab. Demnach müssen wenigstens 6—7 Proc. Gas in ein Local eingeströmt sein, um ein explodirbares Gemenge zu geben, während schon $^1/_2$ Proc. durch den starken Gasgeruch erkennbar und sehr lästig wird. Dieser Geruch ist demnach ein zuverlässiger Warner vor Explosionsgefahren und macht die Vorsicht nothwendig, dass, wo starker Gasgeruch bemerkt wird, man mit keinem Lichte in die Nähe kommen darf, ehe gehörig gelüftet ist. Die weiteren Vorsichtsmassregeln, nämlich die Hähne, besonders den Haupthahn, während des Nichtgebrauches gut geschlossen zu halten, namentlich auch dann, wenn etwa der Frost die Gaseinrichtung vorübergehend unbrauchbar gemacht haben sollte, so wie jeden etwaigen Schaden an der Röhrenleitung, den Hähnen und dem Gasometer alsbald ausbessern zu lassen. Bei diesen erwähnten Vorsichtsmassregeln kann man sich der Gasbeleuchtung mit aller Ruhe und Sicherheit bedienen. (*Polyt. Notizbl. 1865. 15.*) *B.*

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von

L. Bley und **H. Ludwig.**

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
—
1866.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXVI. Band.
Der ganzen Folge CLXXVI. Band.

Unter Mitwirkung der Herren

Bender, Beyer, Bonnewyn, Braun, Buchner, Dalitzsch, Fröhde, Grüger, Graf, Hofmann, Husemann, Landerer, Löhr, Meurer, Nobbe, Rammelsberg, Sorauer

herausgegeben

von

L. Bley und **H. Ludwig.**

H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Seite

Ueber die physiologische Function des Chlors in der Pflanze; von Dr. Friedrich Nobbe 1

Ein Beitrag zur Kenntniss über die Stoffmetamorphose der Früchte während ihrer Entwickelung zur Reife; von Dr. A. Beyer in Tharand 21

Ueber das Kreosot und seine Zersetzungsproducte; von A. E. Hofmann 30

Ueber einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde; von Dr. A. Buchner 52

Zum Nachweis des Morphiums; von Dr. A. Fröhde 54

Ueber eine volumetrische Bestimmung des Chinins in Arzneien; von Dr. X. Landerer 56

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient; von Demselben 57

Notiz zu Verfälschungen; von Demselben 58

Ueber die Zusammensetzung der Manganerze und das specifische Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt; von C. Rammelsberg 59

Ueber das jodsaure Natron-Jodnatrium; von Demselben 74

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies und Zinns; von Dr. Gräger 77

Massanalytische Bestimmung des Schwefelarsens; von Demselben 81

Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge; von Demselben 83

Ueber ein neues dem Apatit verwandtes Fossil; von R. Bender in Coblenz 84

Ueber molybdänsaures Ammoniak als Reagens auf Phosphorsäure; von Demselben 87

Ueber die Wirkungen des Nitroglycerins beim Sprengen von Felsen; von O. Dalitzsch in Landsberg 88

Seite

Ueber Aufbewahrung pharmaceutischer Pulver; von H. Bonnewyn, Apotheker in Brüssel 90
Ueber das Eintragen der Bleiglätte beim Kochen des einfachen Bleipflasters; von A. Graf in Sachsenhagen 94
Erklärung 95

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Notizen über das Vorkommen und die Gewinnung des Quecksilbers in Neu-Almaden in Californien 96
Die Anpflanzungen der wichtigsten Cinchona-Arten in Englisch-Indien 99
Notiz über Cupressus sempervirens als Heilmittel im Oriente; von Dr. X. Landerer 101
Ueber die Heilquellen im Oriente; von Demselben 103

III. Monatsbericht.

Analyse der Trinkquelle, der Badequelle und der Helenenquelle zu Pyrmont S. 106. — Analyse der Quelle des Mauerbades in Augsburg 114. — Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Schillingsfürst (Bayern) 115. — Neue Analyse der Waldquelle in Marienbad 116. — Chemische Analyse der Mineralquellen von Johannisbrunn in Mähren 117. — Analyse der Constantinsquelle zu Gleichenberg in Steiermark 119. — Analyse der Klausenquelle nächst Gleichenberg in Steiermark 120. — Chemische Analyse der Heilquelle zu Müllaken in Oberösterreich 121. — Analyse des Jodquellensalzes von Hall in Oberösterreich 122. — Eine lithionreiche Mineralquelle in England 123. — Quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Wässern 124. — Vergiftung durch Application von Jodtinctur auf die Haut 124. — Neue Eigenschaft des Schwefels 124. — Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure zu Wasser bei hoher Temperatur 126. — Verbindung der Schwefelsäure mit der chlorsalpetrigen, der salpetrigen und Untersalpetersäure 127. — Schwefelwasserstoffentwickelung 130. — Einfache Gewinnungsweise des Selens aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäure-Fabriken 130. — Spontane Oxydation des amorphen Phosphors 131. — Mittel, um die schädlichen Wirkungen der Phosphordämpfe in den Zündhölzchen-Fabriken zu verhindern 132. — Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids 132. — Nachweisung der Kieselsäure 134. — Untersuchung des Kalisalpeters auf Natronsalpeter 134. — Ein neues Leuchtgas 135. — Chlorbromäthylen 135. — Darstellung des Allylens 135. — Glyce-

Seite

rin als Haarpomade gegen Kleienflechten 136. — Monosulfomilchsäure 137. — Propyl- und Butyraldehyd 138. — Synthese der Buttersäure 140. — Reaction von Natrium auf Valeriansäure-Aethyläther 140. — Natur der zusammengesetzten Aether 141. — Triamylidenoxydammoniak 141. — Bromangelicasäure 142. — Rutylen 142. — Cetylverbindungen 144. — Ausschmelzen von Talg 145. — Hyänasäure 146. — Bereitung des Olivenöles in Andalusien 147. — Oelsäure 148. — Azelsäure oder Anchoïnsäure 149. — Verseifung der Fette durch Schwefelalkalien 150. — Spiritus Saponis 151. — Destillationsproducte der Glanz- oder Pechkohle von Zwickau 152. — Apparat zur fractionirten Destillation der ätherischen Steinkohlen- und Schieferöle des Handels, um ihren Werth zu bestimmen 154. — Béchamp's Methode der Reinigung der schweren Theeröle und ein in diesen befindlicher neuer Kohlenwasserstoff 156. — Krystallisirtes Hydrat des Phenylalkohols 157. — Synthese von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe 157. — Explosive Eigenschaften des Pikringelbs 158. — Pikrinsaure Salze 159. — Oxanilin 160. — Anilinpurpur 161. — Anilinblau 161. — Vergiftung mit Anilin 162. — Gefährlichkeit der Anilinfarben zum Färben von Liqueuren und Conditoreiwaaren 163. — Naphtylsulfhydrat 163.

IV. Literatur und Kritik 164

Bibliographischer Anzeiger 187

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Beitrag zur Kenntniss der Mohrrübe; von Dr. Fröhde und Paul Sorauer. (Mit Abbildungen.) 193

Ueber das Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche; von R. Bender in Coblenz 212

Apparat zur Darstellung der sublimirten Benzoësäure; von W. Brauns, Stud. pharm. 214

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient; von Dr. X. Landerer 218

Notiz über die Gewinnung des Bleies aus den bleihaltigen Schlacken im Laurion-Gebirge; von Demselben 219

Seite

II. Monatsbericht.

Bestimmung der Phosphorsäure S. 220. — Darstellung einiger krystallisirter phosphorsaurer und arsensaurer Salze 221. — Diamant 224. — Kohlenvorrath der Erde 224. — Analysen frischer und zum Entfärben von Zuckersaft gebrauchter Knochenkohle 226. — Beane's Verfahren zum Wiederbeleben der Knochenkohle 226. — Apparat, in den Kohlenbergwerken die Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas zu erkennen 227. — Bildung von Kohlensäure aus Braunkohlen beim Lagern an der Luft 228. — In Cämentkästen enthaltene Gase 230. — Analyse von Gasen auf gewichtsanalytischem Wege 231. — Darstellung und Eigenschaften des Bors 234. — Kreosot-Natron 235. — Reinigung des ätherischen Bittermandelöls von Blausäure 236. — Mich. Pettenkofer's Verfahren zur Bereitung des Bittermandelwassers 237. — Unterscheidung des ätherischen Bittermandelöls vom Nitrobenzol und Erkennung einer Beimengung des letzteren im Bittermandelöl 238. — Ein dem Benzil isomerer Körper 239. — Künstliche Darstellung der Benzoësäure 239. — Benzoleïnsäure 240. — Aetherisches Oel von Myrtus Pimenta 241. — Thymicylsäure 241. — Oleum Bergamottae gegen Krätze 242. — Der Campher ist kein Aldehyd 243. — Terephtalsäure und Camphresinsäure 243. — Bereitung des Anemonins 244. — Neue Surrogate für Gutta Percha 244. — Entstehung des Harzes im Innern der Pflanzenzellen 244. — Anhydrid der Abietinsäure 246. — Zersetzungsproducte des Guajacharzes 248. — Zersetzung des Tyrosins durch schmelzendes Kalihydrat und Bildung von Paraoxybenzoësäure 250.

III. Literatur und Kritik 251

General-Rechnung des Apotheker-Vereins in Norddeutschland vom Jahre 1864 257

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVI. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die physiologische Function des Chlors in der Pflanze;

von

Dr. Friedrich Nobbe.

(Separatabdruck aus den „*Landw. Versuchs-Stationen*“, Organ für wissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft, Bd. VII. 1865.)

Seitdem ich durch unsere vergleichenden Vegetationsversuche vom Jahre 1863 *) die Ueberzeugung gewonnen, dass der bisher bei den Pflanzenculturen in Wasser übliche Concentrationsgrad, als ein abnorm hoher, den Zellsaft mit Mineralstoffen überlade und ein Haupthinderniss der regelrechten Ausbildung unserer Wasserculturpflanzen sei, indem die Vegetation der letzteren am schönsten verläuft in geräumigen Gefässen und in Wasser, welches die Nährstoffe dem CO^2-Gehalt der Luft entsprechend, in Gewichtsverhältnissen von $^1/_{2000}$ bis $^1/_{1000}$ enthält **), und nachdem es mir an der

*) Nobbe und Siegert, Beiträge zur Pflanzencultur in wässerigen Lösungen. I. Ueber die Concentration der Nährstofflösungen. Landw. Vers.-Stat. Bd. VI. S. 19.

**) In den diosmotischen Wechselwirkungen zwischen dem Zellsaft der chlorophyllhaltigen Vegetationsorgane und den atmosphärischen Gasen ist die Absorption der Kohlensäure der Luft (die Assimilation des Kohlenstoffs), unter übrigens gegebenen Bedingungen, eine Function des Mineralgehalts des

Hand dieser Erfahrung im Sommer 1864 zum ersten Male gelungen war, in der Wassercultur Buchweizenpflanzen zu erziehen, welche die Pflanzen des fruchtbaren Ackerbodens hinter sich zurücklassen, erschien es angezeigt, auf dieser besseren Grundlage die Frage nach der Bedeutung des Chlors für den pflanzlichen Organismus, obgleich wir dieselbe bereits zwei Jahre (1862 und 1863) mit identischen Resultaten experimentell erörtert hatten, zum dritten Male in Angriff zu nehmen und wo möglich einen Schritt weiter zu führen.

Als Versuchspflanze hat wiederum der Buchweizen (*Polygonum Fagopyrum L.*) gedient; auf diese Pflanze sind auch bisher die Folgerungen aus den Versuchsergebnissen beschränkt worden: das Erstere, weil ich eine Reihe von Jahren hindurch diese Gattung als Boden- und Wasserpflanze unter wechselnden äusseren und operativen Verhältnissen und mit alljährlich gesteigertem Erfolge cultivirt und beobachtet habe und die aus dem Verhalten halbwüchsiger oder regelwidrig gebildeter Versuchspflanzen abgeleiteten Folgerungen über die Ernährungsfrage stets die Präsumtion einer ephemeren Gültigkeit für sich haben; das Letztere, weil eine vorschnelle Verallgemeinerung der Folgerungen nur den exacten Fortschritt hemmt, keineswegs aber in der apriorischen Annahme, als würden sich die übrigen Culturpflanzen be-

---

Zellsaftes; dieser aber ist (in der Wassercultur) in gewissem Grade abhängig von der Concentration der Mineralstofflösung, in welcher die Wurzeln arbeiten. — Es ist nun gewiss beachtenswerth, dass die empirisch gefundene Concentration des flüssigen Wurzelmediums, welche die relativ höchste organische Production begünstigt, zu correspondiren scheint mit dem Gehalt der Atmosphäre an Kohlensäure. Die Schwankungen der letzteren bewegen sich bekanntlich innerhalb etwa $^1/_{2000}$ bis $^1/_{1000}$ Gewichtstheilen der atmosphärischen Luft. Meine demnächst mitzutheilenden Vegetationsversuche von 1865 über die unteren Grenzen einer zweckmässigen Concentration der Nährstofflösung bieten für diese Relation eine neue Bestätigung dar.

züglich des Chlors qualitativ verschieden vom Buchweizen verhalten.

1000 auserlesene Körner des silbergrauen schottischen Buchweizens von durchschnittlich 27,07 Milligrm. Lufttrockengewicht (ohne erhebliche Gewichtsschwankungen) wurden am 1. Mai 1865 zum Aufquellen in destillirtes, mit Salzsäure (für den Chlorversuch mit Salpetersäure) sehr schwach angesäuertes Wasser gelegt. Nach 30 Stunden wurden die Samen (in Abtheilungen von je 100 Stück) in Porcellanschalen zwischen Fliesspapier gebracht, welches unter Glasglocken mässig feucht erhalten wurde. Nach weiteren 48 bis 72 Stunden begann die Keimung. Die Keimlinge wurden, um sie den nachtheiligen Einwirkungen einzelner sich etwa zersetzender Samen zu entziehen, täglich mehrmals ausgelesen, sofort isolirt und in Opodeldocgläschen mit destillirtem Wasser versetzt. Der Samenkörper ruht in diesem ersten Keimungs-Stadium auf Gaze, welche eine kreisförmig durchbrochene Korkscheibe von der Grösse der Gefässmündung überspannt, während das Würzelchen durch die Maschen der Gaze in die Flüssigkeit hinabreicht. Glasglocken mässigen die Verdunstung. Einige Tage später wurden die Pflänzchen, von den federnden Korkscheibchen *) umfasst, in sehr verdünnte Lösungen versetzt und am 9. Juni erfolgte die Einpflanzung in zweilitrige Gefässe mit Lösungen von $^1/_2$ p. M. Concentration. Meine Normallösung bestand wiederum aus der für *Polygonum*, *Pisum*, *Vicia*, *Phaseolus*, *Hordeum*, *Zea*, *Beta* und *Solanum* bewährten Mischung von:

4 Aeq. Chlorkalium,
4 „ salpetersaurem Kalk,
1 „ schwefelsaurer Magnesia,
0,033 Grm. phosphorsaurem Eisenoxyd pr. Liter,
0,133 „ „ Kali pr. Liter **).

*) Vergl. Bd. IV. S. 320 der Landw. Versuchs-Stationen.

**) Diese Gesammtmenge $2\,KO, PO^5$ wurde in periodischen Gaben verabreicht.

In der ersten Versuchsreihe wurde nun, wie früher, das Chlor gänzlich ausgeschlossen, indem anstatt des Chlorkaliums eine äquivalente Menge salpetersaures Kali zugesetzt wurde; in den drei übrigen Versuchsreihen aber wurde das Chlor an Magnesium (anstatt des 1 Aeq. MgO, SO^3) bez. an Natrium (neben KCl, indem 2 Aeq. KCl durch 2 Aeq. NaCl vertreten waren), bez. an Calcium (durch Vertauschung der Säuren des Kalis und Kalks der Normallösung) gebunden verabreicht *).

Am 5. und 24. Juli sind die Lösungen sämmtlicher Versuchspflanzen erneut, in den Zwischenzeiten ist nur das verdunstete Wasser ersetzt worden.

Der Sommer 1865 ist, wie bekannt, für Vegetationsversuche in seltenem Grade ungünstig gewesen. Nicht minder hat die Nothwendigkeit, diese Versuche in einem wenn auch sehr hellen Zimmer auszuführen, entschiedenen Einfluss auf das Wachsthum geübt, ein Moment, das in der Beurtheilung der „Wassercultur“ als solcher stets zu berücksichtigen ist. Sind demnach die Vegetations-Ergebnisse dieses Sommers im Allgemeinen den vorjährigen unterlegen, so haben doch unsere Buchweizenpflanzen, auch nach Ausweis der Erntetabellen, relativ weniger gelitten als andere Pflanzengattungen **), z. B. unsere Gersten, denen viele den Angriffen eines parasitischen Pilzes, des *Oidium Tritici Libert* ***), vollständig erlegen sind.

---

*) Die Darstellung der Lösungen, so wie die späteren Analysen der Ernteproducte sind von Herrn Assistenten Kleckl ausgeführt.

**) Ihr Product übertrifft immerhin das der Pflanzen der früheren Chlorversuche (Bd. IV. 336. — VI. 117). Die beste Pflanze hat 175 reife Früchte.

***) *Torula Tritici Corda*, s. Rabenh. Handb. I. S. 35. Dieser Rostpilz, ursprünglich auf der Quecke (*Trit. rep.*) heimisch verheert seit 1861, jährlich massenhafter auftretend — ohne Zweifel weil die Sporen im Vegetationszimmer überwintern — die Cerealien der Wassercultur (Mais scheint zu widerstehen)

Der Verlauf des Chlorversuches war den auf zweijährige Beobachtungen begründeten Erwartungen vollkommen entsprechend.

Bis zur Blütheperiode, welche Ende Juni begann, vermochte Niemand an der Farbe, dem Bau und Verhalten die chlorfrei, bez. unter Zufuhr von Chlormagnesium oder Chlornatrium erzogenen Pflanzen von den zahlreichen in der chlorkaliumhaltigen Normallösung wachsenden Individuen zu unterscheiden. Erst dann traten an ersteren wiederum jene so auffallenden Krankheitserscheinungen auf, welche wir bereits zwei Mal beobachtet und beschrieben haben. Die Blätter werden dickfleischig, dunkelgrün, steifhart und brüchig, rollen sich (von der Stammspitze ausgehend) einwärts, ihre Basalfläche verkorkt und sie fallen schon bei leichter Berührung ab. Ihre Oberhaut löst sich partiell vom Parenchym, dessen Zellen gleichfalls mehr oder minder in ihrem Verband gelockert sind, analog dem Fleische reifer Obstfrüchte. Der Stamm wird unförmlich stark (bei einer MgCl-Pflanze $8^1/_2$ Millim.) und zeigt bisweilen wulstige Ringe: Ausbiegungen des Holzkörpers wegen gehemmter Streckung. Die Stammspitze stirbt bald ab und die aus den untern Blattachseln hervorbrechenden Ersatzsprossen bleiben rudimentair. Selbst die Blattstiele sind bis zu $3^1/_2$ Millim. stark und äusserst spröde; ihre Epidermis, so wie die des Stammes und der abnorm dickstriemigen Blattadern platzen bisweilen in zahlreichen Längsstreifen auf; diese Blössen verkorken. Mit dem Längswachsthum wird die Wasserverdunstung sistirt; die Pflanze schreitet dem Lebensabschluss beschleunigt entgegen, ohne ihre Reproduction gesichert zu haben.

Fassen wir alle diese morphologischen Abnormitäten zusammen, so haben wir in ihnen nichts weniger als das Phänomen einer Verhungerung; schon die Massenbildung

---

so dass deren fernere Erziehung in diesem Zimmer für einige Jahre unthunlich erscheint.

weist diese Auffassung ab; im Hungerzustande ist die ganze Pflanze dürftig, sie bleibt aber Monate lang am Leben, vegetirt unendlich zögernd fort und strebt der Fruchtbildung mühsam entgegen, während die unteren Blätter eins nach dem andern in strenger Altersfolge erschöpft werden, verbleichen und absterben. Die obigen Symptome sind vielmehr solche einer acuten Erkrankung in Folge einseitiger falscher Ernährung. Unwillkürlich findet man sich — mit allem Vorbehalt sei es ausgesprochen — an die Knochenbrüchigkeit von Thieren durch mangelhafte Phosphorsäurezufuhr erinnert. Nie haben wir gleiche Erscheinungen an Feldbuchweizen beobachtet, wohl aber Andeutungen einzelner derselben, und zwar an Boden- und Wasserpflanzen, wenn auch sehr selten, und haben daher schon früher die Vermuthung geäussert, dass diese Symptome dem Chlormangel der Nahrung constant, doch nicht ausschliesslich eigen seien; es mag andere Ursachen und pathologische Zustände innerhalb der Pflanzen geben, welche äusserlich als ähnliche Krankheitsformen hervortreten. Wenn aber unter hundert und mehr gleich behandelten Pflanzen gerade die einer bestimmten Einwirkung unterworfenen Jahr für Jahr ein identisches Verhalten zeigen, ist man folgerecht genöthigt, jene Einwirkung als Ursache dieses Verhaltens anzusprechen.

Am intensivsten leiden die Pflanzen der chlorfreien und chlormagnesiumhaltigen (SO^3-freien) Lösungen. Letztere haben nicht eine Frucht gezeitigt, während sie 1863 ein paar Nüsschen gereift hatten; vereinzelte Fruchtschalen, welche sich anfangs entfalteten, sind sehr bald ohne Endospermbildung eingetrocknet. Auch die drei chlorfrei erzogenen Pflanzen sind wiederum bis auf eine, welche zwei kleine Früchte zur Reife gebracht hat, fruchtlos gestorben. Es hat jedoch dieses schwache Fruchtbildungsversuch um so weniger Gewicht als die nachträgliche Prüfung der betreffenden Lösung eine sehr schwache Trübung auf Silbersalz ergeben hat

Eine umfänglichere Lösung mehrerer Salze vollkommen chlorfrei zu erhalten, bietet einige Schwierigkeit, da schon die Massendarstellung destillirten Wassers, das nicht Spuren von Chlor enthielte, besonders günstige Umstände voraussetzt. Mit wie geringem Zuschuss aber zu den im Samen enthaltenen Mineralstoffen ein Gewächs die Fortexistenz der Gattung sicher zu stellen vermag, hat unsere Buchweizenpflanze von 1863 dargethan, welche in früher Jugend nur 4 bis 5 Tage in einer chlorkaliumhaltigen 1 p. M.-Lösung gestanden und mit dem so gesammelten Nährstoffvorrath in destillirtes Wasser versetzt, ausser sechs vertrockneten eine reife Frucht erzeugte *). Chlorcalcium hat sich bezüglich der organischen Production nicht in gleichem Grade dem Chlorkalium äquivalent erwiesen, wie in den Versuchen des Jahres 1862; doch waren die Pflanzen mehr im Allgemeinen dürftig, mit rothbraun gefleckten Blättern und spärlichem Wurzelsystem, welches von Pilzfäden theilweise schleimig überzogen war, als krank; nur zwei von den vier Pflanzen dieser Reihe zeigten Spuren der Einrollung an den obern Blättern der Hauptachse und einzelner Seitensprossen, eine der Pflanzen war sehr schön gebildet, mit 14 reifen Früchten und gesunden Wurzeln. In der Lösung, welche 2 Aeq. Chlornatrium neben Chlorkalium enthielt, tritt eine mangelhafte Wirkung weniger in der Massenbildung, als im Verhalten hervor. Drei von den Pflanzen erscheinen mehr oder minder erkrankt mit je einer reifen Frucht, die vierte gesund mit 21 Früchten.

Zur Ernte wurde geschritten am 17. August, nachdem die Pflanzen der chlorfreien und chlormagnesiumhaltigen Lösungen völlig abgestorben waren. Die der chlorkaliumhaltigen Lösung — aus welcher fünf Individuen verschiedener Grösse analysirt wurden — waren noch mit frischen Blüthen versehen, auch die Blätter noch frisch und lebensthätig. Dasselbe gilt von den chlor-

*) Landw. Vers.-Stat. Bd. VI. S. 130.

natriumhaltigen Lösungen und in noch höherem Grade von der zur Vergleichung dienenden Bodenpflanze, welche einer gedüngten und am 9. Mai besäeten Parcelle des Versuchsgartens (schwerer Thonboden) entnommen war. Die zur Analyse ausgewählte Bodenpflanze war ein sehr kräftiges Exemplar, weit über Mittel, doch stand sie zur Erntezeit noch in voller Blüthe, und da die ungereiften Samen mit den Blüthen und Stammorganen zusammengeworfen sind, führt die Tabelle nur 15 „reife Früchte" auf. Eine geeignete Charakteristik der Fruchtbildung unserer diesjährigen Gartenbuchweizen bietet die später (Ende August) erfolgte vollständige Auszählung von 15 fruchtreifen Individuen des Bodenbuchweizens, welche im Durchschnitt 23 Blüthentrauben und 80 reife Früchte pro Pflanze (Maximum 38 Trauben mit 204 Früchten) ergab. Die noch speciellere Analyse einer Bodenpflanze von $7\frac{1}{2}$ Dm. Länge und $4\frac{1}{2}$ Mm. Stärke mit 10 Internodien und 4 blühenden Zweigen von bez. 9,12, 31 und 25 Cm. Länge ergab (2. August) 37 Blüthentrauben, deren jede im Durchschnitt 42 Einzelblüthen (Maximum 90) führte, darunter jedoch i. M. 14 ganz und 12 halb vertrocknete und 14 noch im Knospenzustande befindliche Blüthen. Nur je 1 bis 3 Blüthen waren frisch geöffnet; ausser in Summa 4 guten Früchten trug die Pflanze 1 bis 3 zweifelhafte Früchte.

Tab. I. Morphologische Analyse der Buchweizenpflanzen.

Charakter des Wurzelmediums	Zahl der analysirten Pflanzen	Höhe der Pflanze Cm.	Zahl der Internodien	Zahl der Zweige	Grösstes Blatt Länge Cm.	Grösstes Blatt Breite Cm.	Stammdicke Mm.	Reife Früchte
Boden ..	1	65	10	4	6,7	7	10	15
KCl 1..	1	98	10	4	11	10	7	78
„ 2..	1	111	11	4	8,5	9	7	62
„ 3..	1	100	12	2	8,5	8	6	58
„ 4..	1	98	11	2	8,5	8,2	6	48
„ 5..	1	91	8	4	7,5	7,3	5	40
CaCl ...	4	64	10	3	6,9	6,7	5,5	7
NaCl ...	4	71	11	2	7,9	6,7	6	6
MgCl ...	1	60	10	1*)	6,0	5	5	—
Ohne Cl	3	62	8	2*)	6,5	6,9	6	0,66

*) $\frac{1}{2}$ bis 2 Cm. lang, todt.

Tab. II. Chemische Analyse der Buchweizenpflanzen.

Charakter des Wurzelmediums	Durchschn. Trockensubstanz einer Pflanze					Asche			
	Stamm, Blätter etc.	Früchte	Wurzeln	Summa	Multipl. eines enthülsten Samens †)	Stamm, Blätter etc.	Früchte	Wurzeln	Summa
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Boden . .	4,318	0,317	0,828	6,233	328	0,551	0,0085	0,2775	0,837
KCl 1 . . .	4,116	1,795	0,666	6,577	346	0,8465	0,0575	0,157	1,061
„ 2 . . .	2,548	1,531	0,523	4,602	242	0,5345	0,047	0,1235	0,705
„ (3–5)	1,368	0,869	0,306	2,543	134	0,286	0,024	0,057	0,367
CaCl . . .	1,436	0,092	0,176	1,704	89	0,297	0,003	0,028	0,327
NaCl . . .	1,477	0,228	0,383	2,088	109	0,289	0,007	0,029	0,389
MgCl . . .	0,911	—	0,207	1,118	59	0,177	—	0,022	0,199
Ohne Cl	0,964	0,026	0,157	1,147	60	0,193	0,0015	0,027	0,221

†) 100 enthülste Buchweizensamen wogen bei 110° getrocknet 1,9015 Grm., mit 0,0285 Grm. Asche; die Hülsen: 0,483 Grm. mit 0,016 Grm. Asche.

Nachdem durch vorstehende Ergebnisse die früher gewonnene Thatsache aufs Neue bestätigt war: dass im bioplastischen Process der Buchweizenpflanze (ohne Zweifel sämmtlicher Culturgewächse) dem Chlor eine eigenthümliche, auf die Fruchtausbildung gerichtete und durch Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Kohlensäure nicht vertretbare Function obliegt*), welche es jedoch nur zu erfüllen vermag, wenn es in der Form von Chlorkalium, vielleicht auch von Chlorcalcium, in den Pflanzenkörper eintritt**), erschien die Aufgabe um so

*) Dieselben auf die Chlorfrage gerichteten Versuche sind im Sommer 1865 auch zu Liebwerd durch Herrn Prof. Leydhecker unter Mitwirkung des Herrn Prof. Dr. v. Gohren ausgeführt worden und haben, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt, zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt. Das Referat über diese Versuche wird demnächst in den „Landw. V.-St." mitgetheilt werden.

**) Dass das Chlorkalium als solches in die Pflanzen eintritt, beweisen die Efflorescenzen desselben aus den in concentrirteren Lösungen wachsenden Pflanzen (1863): woraus indess selbstverständlich nicht gefolgert werden kann, dass das Haloid in seiner Integrität physiologisch wirksam werde. In dem Folgenden wird stets von Wirkungen des „Chlors" gere-

anziehender, der an sich unbekannten Natur dieser Function einen Schritt näher zu rücken und habe ich in dieser Richtung, wie ich glaube, einige fruchtbare Angriffspuncte gewonnen.

Ich habe mit Siegert bereits früher *) darauf hingewiesen, dass das Kalium und in gewissem Grade das Calcium gerade diejenigen basischen Elemente sind, welche der Organismus unserer Culturpflanzen, dem Natrium und Magnesium gegenüber, vorzugsweise und in grösserer Menge consumirt. Wie dunkel auch die Rolle sei, welche diese beiden Körper beim Zustandekommen gewisser organischen Bildungsprocesse unzweifelhaft spielen, so scheint doch als festgestellt zu betrachten, dass dieselben dabei aus den chemischen Verbindungen, in welchen sie in die Pflanze eintraten, ausscheiden, wodurch im gegebenen Falle das nascirende Chlor zur Wirksamkeit gelangt.

Es war nun von vornherein räthselhaft erschienen, dass in den Samen des *Polygonum Fagopyrum* das Chlor nur sehr schwach vertreten ist. Genau erwogen konnte indess dieser Umstand nicht stören, da die Früchte nur das Wanderziel und Aufspeicherungslocal, nicht den Bildungsheerd der transitorischen organischen Stoffe darstellen. Wir glaubten den Schlüssel für diesen scheinbaren Widerspruch einfach darin zu finden, dass die

---

det, ohne dass dadurch präjudicirt werden solle, ob das Element als solches oder an andere Körper gebunden (Salzsäure? eine complexere Verbindung?) jene Wirkungen ausübe. Wiewohl A. v. Humboldt schon 1793 festgestellt hat, dass das Chlor (die „oxygenirte Salzsäure") die Keimung der Erbse, Bohne und Kresse mächtiger anrege, als die Salzsäure (Aphor. aus der chem. Physiologie der Pflanzen. A. d. Latein. übers. v. Gotth. Fischer 1794, S. 61 ff.), so verbietet doch der vielfach gegensätzliche Charakter der Keimungs- und Vegetations-Phänomene eine unmittelbare Uebertragung dieses Befundes auf die selbstthätig assimilirende Pflanze.

*) „Landw. Vers.-Stat." Bd. VI. S. 119.

Assimilation der Blattorgane von einer Mitwirkung des in keinem Ackerboden und wohl auch in keiner Pflanze fehlenden Chlors beeinflusst werde. Diese Anschauung hat indess in diesem Sommer, zunächst für das Stärkemehl, welches in der Buchweizenpflanze die Hauptform der sticktofffreien Reservestoffe darstellt, eine wesentliche Correction erfahren.

Die gesunde blühende Buchweizenpflanze führt, wie bekannt, in gewissen Gewebspartien ihrer Blätter, der Blatt- und Blüthenstiele, des Stammes und der Wurzeln beträchtliche Mengen freier Stärkekörner in der dem Buchweizen charakteristischen kugeligen Form. Besonders schöne und grosse Körner führen der „Stärkering" und die jungen Holzzellen des Stammes, während die Blätter weit kleinere und im Zustande einer von aussen nach innen vorschreitenden Auflösung begriffene Körnchen zu enthalten pflegen. Es sind dies die in Wanderung zu den Samenorganen begriffenen Ueberschüsse der Production über den momentanen Bedarf. Die junge (ausgekeimte) Pflanze enthält constant nur in den Schliesszellen der Spaltöffnungen je 4 bis 12 Stärkekörner, ausserhalb derselben wenig, und auch die fruchtreife Pflanze zeigt eine bedeutende Abnahme der nie ganz verschwindenden Stärke in den leitenden Geweben. In der Jugend beginnt der Bedarf an Zellstoff für die Neubildung und Ausdehnung der Stammglieder und Blätter eine rasche Metamorphose und Verzehrung der Stärke; erst wenn die Flächenausdehnung und damit die Assimilationsgrösse der Pflanze ihr Maximum erreicht haben, während der morphologische Gestaltungstrieb nachlässt, wird ein erhebliches Plus an Bildungsmaterial erzeugt. Im Fortschritt der Fruchtausbildung einjähriger und zugleich der überwinternden Organe ausdauernder Gewächse wird aber dieser Ueberschuss den Vegetationsorganen continuirlich entzogen; es nimmt daher die Zahl der Stärkekörner im Stamme in dem Masse, als die Func-

tionsfähigkeit der alternden Blätter erlischt *), allmälig wieder ab.

Die bezüglich des Chlors darbenden Pflanzen sind nun um die Blüthezeit und nach derselben keineswegs, wie wir nach Obigem erwarten mussten, arm an Stärkemehl; sie enthalten im Gegentheil in den Stärke führenden Zellgeweben ausserordentliche und weit grössere Mengen dieses Kohlehydrats, als gesunde Individuen. Die Parenchymzellen jener verkrümmten dickfleischigen Blätter sind so strozend vollgepfropft mit Stärkekörner in den Formen jedweder Auflösungsstufe, dass sie aus den durchschnittenen Zellen hervorquellend, zu Hunderten in der Reactionsflüssigkeit neben dem Untersuchungsobject schwimmen, während die Blätter gleichaltriger, d. h. nahezu fruchtreifer gesunder Pflanzen, ausserhalb der chlorophyllhaltigen Zellen **) weit geringere Mengen derselben führen, und bei ihnen oftmals nur in den Spaltöffnungszellen freie Stärkekörner nachzuweisen sind. Es lässt sich dieser pathologische Stärkereichthum schon mit blossem Auge an dem noch chlorophyllhaltigen mikrochemischen Präparate (Jodstärke) erkennen; dasselbe erscheint bei durchfallendem Lichte schwarzblau. Bestreicht man ferner die Lamina eines Blattes einer chlordarbenden Buchweizenpflanze, nachdem die Epidermis stellenweise entfernt worden, mit Jodglycerin, so färbt sich die entblösste Stelle, ähnlich der Schnittfläche einer Kartoffelknolle, sofort tiefblau. An gesunden Pflanzen nimmt die bestrichene Fläche unter gleichen Umständen nur eine gelbliche Färbung an.

Ich nehme hiernach keinen Anstand, jene erstickende Ueberfülle von Stärkemehl in den chlorkranken

*) In vergilbten Blättern ist die Stärke auch aus den Spaltöffnungszellen verschwunden.

**) Die Entstehung der Stärke in den Chlorophyllkörnern selbst ist bereits durch Mohr, Nägeli u. A. nachgewiesen und durch die bekannten schönen Beobachtungen von Julius Sachs dem Experiment zugänglich gemacht. S. Bot. Zeitg. 1862. No. 44. — 1864. No. 38. — „Landw. V.-St." V. 78.

Pflanzen als ein anderweites und wesentliches Krankheitssymptom den schon genannten anzureihen.

Auf Grund vorstehender Beobachtungen lässt sich nun die Bedeutung des Chlors für die Lebensthätigkeit der Pflanze in einen präciseren Ausdruck fassen. Es ist jedenfalls gewiss, dass die Assimilation der Kohlensäure durch die Blätter, der Vorgang der Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern durch das Chlor nicht beeinflusst wird, die Wirkung desselben mithin in einer andern Richtung zu suchen ist; und zwar deuten alle Erscheinungen darauf hin, dass das Chlor an der Hinbeförderung dieses Reservestoffs zu den Früchten Antheil habe. Beim Ausschluss des Chlors häuft sich daher das Stärkemehl in den Blättern, Blattstielen und Stammgliedern an und unterliegt dort einer abnorm gesteigerten Metamorphose in die Endproducte des pflanzlichen Stoffwechsels: Cellulose, Lignin, besonders aber Korkstoff, wodurch jene Organe in der beschriebenen Weise degeneriren. In der That ist späterhin die Menge der Stärke in der Stammachse und den Blattstielen der leidenden Pflanzen, so weit sich hier quantitativ urtheilen lässt, geringer geworden, wozu ohne Zweifel beiträgt, dass die Blätter durch Korkbildung an ihrer Stielbasis und durch Abnahme der Wasserzufuhr allmälig aufhören zu assimiliren.

Die Ursache solcher Schwerbeweglichkeit der Stärke in Folge Chlormangels kann eine zweifache sein. Die Verbreitung der organischen Stoffe innerhalb der leitenden Gewebe des Pflanzenkörpers wird geregelt durch die Zugkraft der lebhaftest vegetirenden Organe. Nach der Befruchtung sind daher die Keimanlagen der Fruchtorgane in den monokarpischen Gewächsen das vorherrschende Wanderziel der Assimilationsproducte. Erschlafft die Energie dieser plastischen Gewebe durch Verkümmerung oder wird sie gänzlich aufgehoben durch Absterben der Früchte, so entfällt der Zug, welcher die Stromrichtung der Reservestoffe bestimmte; in Stockung gerathen, werden diese zunächst die vorhandenen Reserve-

knospen zur Entfaltung drängen oder, ist dies gehindert, regelwidrige Bahnen einschlagen und zu Missgestaltungen Anlass geben, wie die chlorkranken Pflanzen sie zeigen. Andererseits könnte aber auch das Chlor einen directen Antheil an der Verflüssigung oder Verbreitung des Stärkemehls haben, sei es durch Förderung der bekannten Wirkung gelöster Proteinverbindungen, sei es in anderer Weise, so dass die Nichtentwickelung der Blüthen lediglich als Folgeerscheinung aufzufassen wäre.

Zur Erörterung dieser Alternative: ob das Fehlschlagen der Früchte oder die Stockung der Reservestoffe das Primitive der durch Vorenthaltung des Chlors erzeugten Krankheitszustände sei, habe ich mehrere Versuche ausgeführt. Der Mittheilung derselben dürfte eine kurze allgemeine Betrachtung der Fortpflanzung des *Polygonum Fagopyrum*, wie der Verlauf des Versuchs sie nahe legte, vorauszuschicken sein.

Es ist bekannt, dass auf dem Felde die Buchweizenernte wegen mangelhafter Samenbildung bisweilen gänzlich missräth. Von den zahlreichen Blüthen (30 bis 100 u. m.), welche jede der zahlreichen Blüthentrauben zu enthalten pflegt, gelangen überhaupt selten mehr als 12, im Durchschnitt etwa 3 bis 6 (also kaum 10 Proc.) zur Fruchtreife. Die Verkümmerung einer Buchweizenblüthe kann unangesehen äusserer Einwirkungen der Witterung, Ernährung etc. direct verursacht werden durch Umstände verschiedener Art: durch Fehler des Staubbeutels — mangelhafte Ausbildung des Pollinariums oder der Pollenkörner selbst —, oder durch Fehler in der Bildung des Fruchtknotens, sei es, dass die Beschaffenheit der Stempelmündung das Eindringen des Pollens erschwert, oder eine mangelhafte Samenanlage die Befruchtung neutralisirt. Manche Buchweizenblüthe geht einfach deshalb ohne Fruchtansatz zu Grunde, weil der Fruchtknoten in seiner ersten Anlage verkümmert, die Blüthe also männlich geworden ist. Letztere Erscheinung tritt an einzelnen Pflanzen in fast allen Blüthen auf, ohne dass ein

Grund dafür aus der Gesammtbildung oder dem sonstigen Verhalten der Pflanze ersichtlich ist. (Dass die chlorfreien Pflanzen nicht aus ähnlichen Ursachen fruchtlos geblieben, davon habe ich mich hinlänglich überzeugt.) Im Allgemeinen ist jedoch der Blüthenbau des *Polygonum Fagopyrum* der Selbstbefruchtung so günstig wie möglich. Das dreitheilige Pistill ist umgeben von 8 Staubblättern, welche in zwei Kreisen angeordnet sind. Der innere Kreis besteht aus drei, der äussere aus fünf mit den fünf Perigonzipfeln alternirenden Staubblättern. Die fünf äussern Staubfäden wenden ihre Staubbeutel nach innen, die drei innern nach aussen, woraus folgt, dass in der aufgerichteten Blüthe (vorausgesetzt, die Staubfäden sind länger als die Stempel) die herabfallenden Pollenkörner auf die dreiköpfigen Narben des Fruchtknotens um so sicherer auftreffen müssen, als die letzteren nach aussen geneigt sind und in den Zwischenraum der beiden über ihnen gleichsam zusammenschlagenden Staubblattkreise fallen. Das Grössenverhältniss zwischen Stempeln und Staubfäden ist in der Buchweizenblüthe sehr inconstant, indem die Länge des Stempels (Staubweges) zwischen $^1/_2$ und 2 Mm. schwankt und auch die Staubfäden von sehr ungleichen Dimensionen sind, Differenzen, welche schon in der noch unaufgeschlossenen Knospe sichtbar sind und, wie die vollständige Verkümmerung des Fruchtknotens, einzelnen Pflanzen eigenthümlich zu sein scheinen. Unter 290 hierauf untersuchten Blüthen verschiedener Bodenbuchweizen war in 173 der Stempel länger, als die Staubfäden, in 115 kürzer und in 2 fehlte der Fruchtknoten. Unter 114 Blüthen von Wasserbuchweizen wurden in 45 die Staubgefässe von den Stempeln überragt, 67 Blüthen zeigten ein umgekehrtes Verhältniss, 2 waren ohne Fruchtknoten.

Zur Blüthezeit des Wasserbuchweizens überzeugt man sich schon mit Hülfe der Loupe, dass die Antheren auch der chlorfreien Pflanzen aufgeplatzt und mit Pollenkörnern dicht besetzt sind. Genaue mikrometrische Bestim-

mungen haben mir ergeben, dass diese Pollenkörner in der Grösse denen des gesunden Boden- und Wasserbuchweizens nicht nachstehen, wie denn auch in ihrer Form, Farbe und Oberflächenbeschaffenheit irgend eine Abnormität nicht vorhanden ist. Hiernach dürften die männlichen Befruchtungsorgane für das Fehlschlagen der Blüthen nicht in Anspruch zu nehmen sein, zumal die Uebertragung des Blüthenstaubs auf die Stempelmündung in 8 goldgelben, Insekten anlockenden Honigdrüsen auf dem Grunde der Blüthe eine wirksame Beihülfe findet.

Aber auch an dem papillösen Gewebe des Stempels, so wie an der kopfförmigen Bildung der „Narben" ist in den Blüthen der chlorfreien Pflanzen ein qualitativer Unterschied nicht nachweisbar gewesen. In vielen fruchtlos vertrockneten Blüthen sind nicht nur die Stempel ihrer ganzen Länge nach mit Pollenkörnern besetzt, sondern auch die Narbe selbst hat nachweislich jene normale Klebrigkeit besessen, vermöge welcher sie die auftreffenden Pollenkörner festhält und dem leitenden Gewebe zuführt. Denn auf fast allen Narben der vertrockneten Blüthen haftet Pollenstaub; auf einer derselben wurden 17 Pollenkörner gezählt; dennoch war die Blüthe vertrocknet. Es lässt sich demnach auch aus der Narbenbeschaffenheit und somit überhaupt aus dem äussern Bau der Befruchtungswerkzeuge das gänzliche Fehlschlagen der Früchte an den chlorfreien Pflanzen nicht herleiten; und da auch die Witterungszufälle unmöglich als Hinderniss der Befruchtung gelten können, insofern die Blütheperiode des Buchweizens durch successives Aufbrechen neuer Knospen einen so langen Zeitraum wie kaum eine andere Culturpflanze umfasst: — so bleibt wohl nur die Annahme abnormer innerer Zustände in der Pflanze in Folge fehlerhafter Ernährung zur Erklärung dieser Erscheinung übrig.

Die oben erwähnten Versuche, welche zu ermitteln bestimmt waren, ob die Blüthenverdorrung oder die Stockung der Reservestoffe die primitive Wirkung des

Chlormangels im Zellsafte seien, nahmen die Frage zum Ausgangspunct, welchen Einfluss die Elimination der Blätter und welchen die der Blüthen auf die nachfolgende Entwickelung der Pflanze habe. Sie sind theils im Vegetationszimmer mit Wasserbuchweizen, theils im Stationsgarten mit Bodenbuchweizen ausgeführt worden.

Versuch 1. Am 17. Juni 1865 wurde eine blühende, etwas zarte und unverzweigte Wasserpflanze von 32 Cm. Höhe, welche in gleicher Position mit vielen andern am Fenster stand, ihrer sämmtlichen Blätter bis auf das höchste noch unentfaltete Blättchen beraubt. Nach wenigen Tagen war die Wurzel gänzlich abgestorben, die Blüthen, mit Einschluss von drei bereits halb erwachsen gewesenen Nüsschen, verdorrt, das höchste (belassene) Blättchen erbleicht. Die Pflanze hat sich nach der Entlaubung gar nicht weiter entwickelt und wurde nach drei Wochen als todt entfernt.

Versuch 2. Am 20. Juni wurde eine andere kräftigere Pflanze von 52 Cm. Höhe wie vorige behandelt. Bei dieser entwickelte sich in der tiefsten Blattachsel ein kleiner Spross; die ihres Blattes beraubten Fruchtzweige verdorrten; die beiden höchsten Blüthenzweige, deren Blättchen verschont worden und grün blieben, trugen am 8. Juli noch frische Blüthen. Am 22. Juli sind sämmtliche Wurzeln gelbbräunlich und schlaff, neue haben sich auch hier bis zum Ende der Vegetation kaum gebildet. Dennoch ist in der Achsel des dritten Blattes ein weiterer Spross von 2 Dm. Länge entstanden, der bereits Blüthenknospen trägt; auch hat die Hauptachse sich etwas gestreckt und zwei neue Blätter erzeugt, die Blüthen aber sind bis auf je ein gesundes grünreifes Nüsschen in zweien Trauben gänzlich verdorrt. Am 2ten September ist die Hauptachse bis zum dritten Internodium herab (in dessen Blattachsel oben erwähnter Spross) abgestorben *), die Früchtchen nothreif. Der Spross im

*) So sterben verpflanzte Weiden oberhalb der höchsten aufbrechenden Knospe ab.

ersten Blattwinkel ist 1 Dm. lang, sehr zart (1 Mm.), hat 5 dürftige Internodien, zwei kleine Blüthentrauben (im 3. und 4. Blattwinkel), deren erste ein grünes Nüsschen führt. Der Spross in der 3. Blattachsel der Hauptachse ist dagegen 6 Dm. lang, sehr dünn ($1^1/_2$ Mm.), mit 12 Internodien und kleinen, zum Theil fast rudimentairen Blättern, deren obere, vom fünften beginnend, je einen kleinen Blüthenspross tragen. Diese Blüthensprossen nehmen nach der Spitze der Pflanze an Grösse, Kraft und Blüthenzahl zu, so dass die drei ersten fruchtlos verblüht sind, die folgenden drei je eine und die beiden höchsten nebst der Schlusscyme je drei Früchtchen tragen. Doch ist hiermit die Triebkraft der entlaubten Pflanze nicht erschöpft. Derselbe Spross in der dritten Achsel hat in seiner zweittiefsten Blattachsel eine Achse dritter Ordnung erzeugt, welche gleichfalls die abgestorbene Hauptachse überragt, 6 Dm. lang und 2 Mm. dick ist, aus 11 Gliedern besteht und in den Achseln ihrer mittleren und oberen Blätter kleine Blüthensprossen mit in Summa 12 dürftigen Nüsschen trägt. Das gesammte Nachproduct der entlaubten Pflanze ist übrigens kümmerlich; die zum Theil rudimentairen Ersatzblätter (grösstes 5 Cm. lang, 4 Cm. breit) sind schmal pfeilförmig, während kräftige Buchweizenblätter sich der Herzform annähern.

Versuch 3. Im Garten der Versuchs-Station wurden am 18. Juli auf einer in diesem Jahre reichblühenden Buchweizenparcelle von drei Pflanzen sämmtliche Blätter abgeschnitten. Pflanze No. 1. war 90 Cm. hoch, besass 4 Zweige von bez. 10, 45, 45, 33 Cm. Länge und unter zahlreichen Blüthen 5 gesunde Fruchtansätze. Grösstes Blatt 6,5 Cm. breit, 6 Cm. lang. — No. 2. ist 83 Cm. hoch, mit 2 Sprossen von 17 und 45 Cm. Länge und etwa 10 versprechenden Nüsschen. — No. 3. ist 75 Cm. hoch und besitzt drei Zweige von bez. 32, 43 und 49 Cm. Länge und 6 Nüsschen. — Am 28. Juli haben alle drei wiederum kleine Blattsprossen gebildet; diese werden, wie auch später entstehende, entfernt. Die Pflan-

zen werden allmälig etwas bleich, die Blüthen verdorren, nur vereinzelte neue Fruchtansätze entstehen. Am 30sten August geerntet, enthält No. 1. 33, No. 2. 21, No. 3. 22 zum Theil noch nicht gereifte Nüsschen, deren Gewicht, nachdem sie lufttrocken geworden, 0,509 Grm., 0,325 Grm., 0,412 Grm. beträgt, so dass ein Same durchschnittlich 16, 15, 19 Mgrm. wiegt. In Erwägung, dass ein Korn des Saatguts im Mittel 27 Mgrm. gewogen, liegt die Entartung auf der Hand (zumal das Deficit wesentlich dem Endosperm zur Last fällt), wie denn die gesammte Samenernte als das Product des zur Blüthezeit im Stamm vorhandenen und durch dessen doch auch thätige grüne Oberfläche später noch erarbeiteten Materials, so weit letzteres nicht als Baustoff für die erwähnten kleinen Ersatzsprossen in Beschlag genommen worden, annähernd zu schätzen ist.

Versuch 4. Auf derselben Parcelle wurden am 18. Juli dreien Pflanzen sämmtliche Blüthentrauben, deren einige bereits ein paar unreife Fruchtansätze enthielten, abgeschnitten. Nach 4 bis 5 Wochen sind die Blätter dieser Pflanzen oberseits auffallend dunkelgrün, von pergamentartiger Härte und abnormer Dicke, einzelne obere sehr wenig am Rande eingerollt. In den untern Blattachseln hervorbrechende kleine Ersatzsprossen werden von Zeit zu Zeit entfernt. Am 25. August wird eine dieser Pflanzen geerntet. Ihr Ansehen ist frisch und gesund. Zugleich entnahm man zur Vergleichung eine gesunde fruchttragende Pflanze und eine dritte, deren Blüthen ohne erkennbare Ursache vertrocknet waren. Die Prüfung auf Stärkemehl ergab in dem Blatt-Parenchym der ihrer Blüthen beraubten, so wie der spontan unfruchtbar gebliebenen Pflanze eine grosse Fülle, in der gesunden dagegen ausserhalb der Spaltöffnungszellen nur die gewöhnliche geringe Menge freier Stärkekörner.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich demnach, dass die Entlaubung der Buchweizenpflanze — wie die der Knollen- und Wurzelgewächse — die Ausbildung der-

jenigen Organe beeinträchtigt, welche das Nahrungsdepôt bilden für die nachfolgende Generation; dass ferner die Entfernung der Fruchtanlagen, unter Behinderung ihrer Neubildung, eine Stockung und Aufhäufung der für deren Ausbildung bestimmten Stoffe in den producirenden und zuleitenden Geweben im Gefolge hat.

Die chlorfrei vegetirenden Pflanzen bieten analoge Erscheinungen dar; die Blüthen verdorren, als wären die Blätter entfernt; die Blätter und Stammgewebe häufen Stärkemehl massenhaft in sich auf. Ein wesentlicher Umstand aber charakterisirt die aus Chlormangel leidenden Pflanzen. Sie entbehren der verjüngenden Sprosskraft. Jede gesunde Pflanze reagirt auf äussere Verstümmelungen durch die beharrlichsten Anstrengungen, die verlorenen Organe zu ersetzen. Wir sahen in den „Vegetationsversuchen zur Morphologie und Physiologie der Knollengewächse" (Bd. VI. S. 449 ff. der Landw. Vers.-Stat.) eine Kartoffelpflanze das unablässige Abschneiden ihres Krautes durch die Erzeugung von in Summa 253 Laubsprossen beantworten. Die chlorkranken Pflanzen bilden keine Ersatzsprossen; sie gehen einfach zu Grunde, indem sie von oben herein unter bestimmten Symptomen absterben. Dies Verhalten ist, glaube ich, entscheidend. Es zeigt, dass in der Pflanze, deren Zellsaft des Chlors in wirksamer Form ermangelt, eine Degeneration der Zellgewebe eintritt, welche ihren Culminationspunct zur Zeit der Blüthenbildung erreicht und nicht nur die Ernährung und Ausbildung der Fruchtanlagen hindert, sondern die ganze Pflanze einem vorzeitigen Lebensabschluss entgegenführt.

Es ist mithin eine Thatsache übereinstimmender dreijähriger Versuche, dass das Chlor, als wesentlich betheiligt an den organisatorischen Processen in der Buchweizenpflanze, für diese — und mit grosser Wahrscheinlichkeit auch für die übrigen Culturgewächse, wenn auch vielleicht in andern Verbindungsformen und Mengen —

ein nothwendiger Factor des vegetativen Lebens und somit den pflanzlichen „Nährstoffen“ beizuzählen ist.

Chemnitz, im September 1865.

Ein Beitrag zur Kenntniss über die Stoffmetamorphose der Früchte während ihrer Entwickelung zur Reife;

von

Dr. A. Beyer in Tharand *).

Wenn ich es unternommen habe, einen Gegenstand zu bearbeiten, an dessen Aufklärung die tüchtigsten Männer der Wissenschaft schon gearbeitet haben und der dessenungeachtet noch so viele dunkle Puncte darbietet, so ist es eben das Interessante der Aufgabe, welches in mir den Wunsch rege gemacht hat, durch eine längere Reihe von Untersuchungen etwas zur Erhellung der Frage beizutragen.

Die Schwierigkeiten dieser Aufgabe habe ich durchaus nicht verkannt, und wenn deshalb die Resultate der nachstehenden Untersuchungsreihe, so wie der später noch nachfolgenden, öfters negativ erscheinen sollten, so ist dadurch schon hinreichend Grund zur Nachsicht vorhanden, die ich gern bei Beurtheilung meiner Arbeit voraussetzen möchte.

In dem Studium der Producte während des Stoffumsatzes der reifenden Früchte habe ich mich in dieser Arbeit nur auf die festen Stoffe beschränkt, und ferner nur diejenigen einer quantitativen Bestimmung unterworfen, bei denen die analytische Methode eine möglichst grosse Genauigkeit zulässt.

Die gasförmigen Producte sind, wie frühere und neuere Untersuchungen lehren, während des Wachsthums

*) Vom Herrn Verfasser als Separatabdruck aus dem Organ für landw. Versuchs-Stationen eingesandt. D. Red.

der Früchte anderer Art, als nach der vollständigen Entwickelung und Reife derselben.

Nach den Untersuchungen von Berard, de Saussure, Couverchel und Fremy findet bei den grünen Früchten, wie in den Blättern der Pflanze, eine Zersetzung der Kohlensäure der atmosphärischen Luft und Ausscheidung von Sauerstoff statt, welche gegen die Periode des Reifens abnimmt, dann ganz aufhört und bei den vollständig reifen vom Baume genommenen Früchten einer Kohlensäure-Entwickelung Platz macht.

Letztere geht, wie die neuesten Untersuchungen von Cahours lehren, selbst in einer Atmosphäre von Stickstoff vor sich; Cahours sieht diese Zersetzung als eine Art Gährung an.

Es dürfte schwer sein, den Wendepunct genau zu bestimmen, wo die Kohlensäurezersetzung aufhört und eine Kohlensäure-Entwickelung anfängt. Ich habe jedoch meine Untersuchungen nur so weit ausgedehnt, als ich glaubte, dass die vollständige Reife oder Ueberreife noch nicht eingetreten sei.

Bevor ich einige Methoden, nach denen ich meine Bestimmungen ausgeführt habe, angebe, sei es erlaubt, die früheren Arbeiten über das Reifen der Früchte kurz zu berühren.

Nach Fremy ist die Ursache der Härte der unreifen Früchte die Pectose. Durch Einwirkung der freien Säuren und der Wärme geht dieselbe in Pectin über; dadurch wird die Frucht weich. In der späteren Periode des Reifens entsteht durch Einwirkung der Pectase auf das Pectin Pectosin, dann Pectin, zuletzt Metapectinsäure.

In seiner ersten Abhandlung spricht er die Vermuthung aus, dass bei der Reife die Säuren möglicher Weise durch Basen neutralisirt würden.

Die Ansichten mancher Chemiker über die Entstehung des Zuckers aus den Pectinkörpern, aus Cellulose, aus den organischen Säuren, theilt er in seiner zweiten Abhandlung nicht, sondern ist der Meinung, dass aus der

in den unreifen Früchten enthaltenen Stärke, durch Einwirkung der organischen Säuren Zucker entstehe. Das von Mehreren geleugnete Vorhandensein der Stärke in den unreifen Früchten ist übrigens in neuerer Zeit wieder durch Payen bestätigt worden. In den Aepfeln fand er selbst in den reifen Früchten und zu allen Zeiten der Entwickelung Stärke vor.

Couverchel, mit dem Fremy in seiner ersten Arbeit über manche Puncte nicht übereinstimmt, dem er aber in seinen späteren Untersuchungen Vieles bestätigt, vertritt ebenfalls die Ansicht der Entstehung des Zuckers aus Stärke und Dextrin unter Mitwirkung der organischen Säuren.

Nach den Untersuchungen Berard's nehmen die Säuren beim Reifen nicht ab, sondern der Geschmack wird nur durch die Gegenwart des Zuckers verdeckt. Nach den Berard'schen Analysen ist jedoch kein Bestandtheil, von dem man die Bildung von Zucker ableiten könnte, in den reifen Früchten in besonders grösserer Menge vorhanden, als in den unreifen. Berard untersuchte nur ganz reife und vollkommen unreife Früchte, wenigstens bei den Stachelbeeren. Ich habe zu meinen Analysen dieselbe Frucht gewählt, und zwar habe ich dieselben von der Zeit an, wo die Früchte noch sehr klein waren, bis zur Reife in Perioden von 3—4 Tagen untersucht.

Der Bestimmung wurden unterworfen: Zucker, freie Säure, Stickstoff, Trockensubstanz, Asche und, worauf ich im Laufe der Untersuchung selbst aufmerksam wurde, die Menge des neutralen Fettes. Die Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode für Dextrin und das gänzliche Fehlen derselben für die Pectinkörper liessen eine Bestimmung dieser beiden Körper nicht zu. Die Menge der Cellulose findet Berard in den unreifen und reifen Beeren nahezu gleich.

Um jede Zersetzung zu vermeiden, wurde da, wo es nöthig schien, die Anwendung von Wärme vermieden.

Von Anfang bis zu Ende wurde das Untersuchungsmaterial von einer und derselben Pflanze entnommen.

1. Zuckerbestimmung. — 20 bis 30 Grm. der Beeren wurden jedesmal fein zerquetscht und mit Alkohol mehre Male kalt ausgezogen, der Auszug im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand im Wasser gelöst, filtrirt, um das Chlorophyll abzuscheiden, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein Theil davon im Wasserbade mit überschüssiger Fehlingscher Flüssigkeit erhitzt. Das durch Decantiren ausgewaschene Kupferoxydul wurde nach dem Trocknen durch Glühen unter Befeuchten mit etwas Salpetersäure in Oxyd übergeführt und daraus der Zucker berechnet.

2. Freie Säure. — 20 bis 30 Grm. Substanz wurden nach dem Zerquetschen mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Die Flüssigkeit von bestimmtem Volumen wurde getheilt und mehrere Male mit Normalnatronlösung titrirt.

3. Fettbestimmung. — Die bei 100° getrocknete und fein zerriebene Substanz wurde durch mehrmaliges kaltes Ausziehen mit Aether erschöpft.

4. Die Stickstoffbestimmung geschah durch Verbrennung der Trockensubstanz mit Natronkalk und Titriren der vorgeschlagenen Normaloxalsäure mit Natronlösung.

5. Trockensubstanz und Asche wurden auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Datum	100 Th. frische Substanz enthalten: Trockensubstanz	Zucker	100 Th. Trockensubstanz enthalten: Stickstoff	Asche	Fett	100 Th. frische Substanz sättigen CC. Normalnatronlösung
21/5	—	—	—	—	—	8,0
7/6	—	1,736	2,28	6,3	—	16,21
13	11,2	1,826	2,18	5,58	4,3	24,00
16	11,2	2,060	2,16	5,39	5,49	24,0
20	11,6	2,080	2,14	5,4	7,1	28,0
23	11,7	2,50	2,21	5,25	—	28,8
27	12,0	2,54	2,32	5,2	7,0	29,2

Datum	100 Th. frische Substanz enthalten: Trockensubstanz	Zucker	100 Th. Trockensubstanz enthalten: Stickstoff	Asche	Fett	100 Th. frische Substanz sättigen CC. Normalnatronlösung
30	12,1	2,58	2,49	5,1	—	32,0
4/7	12,3	2,62	2,41	5,1	7,5	32,0
7	12,3	2,76	2,45	5,08	7,2	30,0
11	12,3	2,76	—	5,03	—	28,0
14	14,4	2,78	2,17	4,98	6,9	28,0
17	12,3	2,80	2,17	4,4	6,2	27,6
21	12,7	3,02	2,12	4,36	—	27,6
25	13,5	3,14	2,12	4,19	6,21	28,0
28	14,0	3,30	1,95	3,95	6,0	28,0
1/8	14,8	3,82	1,74	3,6	6,2	27,7
4/8	16,5	4,45	—	3,05	—	26,8
8/8	18,1	5,45	1,34	2,45	6,2	25,1

Die Frage, ob zu verschiedenen Zeiten der Entwickelung die Säuren in verschiedenen Mengenverhältnissen stehen, ob also z. B. mehr oder weniger Citronensäure oder Aepfelsäure im Anfang oder bei der Reife vorkommen, oder ob der Gesammtsauerstoffgehalt der Säuren im Anfang ein höherer ist als später, veranlassten mich, von Zeit zu Zeit die Säuren abzuscheiden und das Silbersalz der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Die Abscheidung der Säuren geschah in der Weise, dass der frische filtrirte Saft der Beeren genau neutralisirt, die dadurch entstandene Abscheidung durch Filtriren beseitigt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde bis zum Ueberschuss des letzteren. Aus der durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Säure wurde auf gewöhnliche Weise das Silbersalz dargestellt.

1) Silbersalz vom 19. Juni. 0,389 Grm. gaben (bei 100° getrocknet) 0,241 Ag = 61,92 Proc. Ag = 66,48 Proc. AgO. 1,294 Grm. dieser Substanz gaben bei der Verbrennung mit CuO = 0,632 CO^2 = 0,1723 C = 13,31 Proc. C und 0,142 HO = 0,0157 H = 1,21 Proc. H.

2) Silbersalz vom 1. Juli. 0,309 Grm. bei 100°

getrocknete Substanz gaben 0,189 Ag = 61,1 Proc. Ag = 65,62 Proc. AgO. 1,053 Grm. gaben 0,535 CO^2 = 0,146 C = 13,77 Proc. C und 0,121 HO = 0,0133 H = 1,2 Procent H.

3) Silbersalz vom 18. Juli. 0,629 Grm. gaben 0,389 Ag = 61,8 Proc. Ag = 66,3 Proc. AgO. 0,820 Grm. gaben 0,406 CO^2 = 0,1107 C = 13,5 Proc. = 13,5 Proc. C und 0,091 HO = 0,0101 H = 1,23 Proc. H.

Es geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass die in dem genannten Zeitraume abgeschiedene Säure nur Aepfelsäure war, deren Silbersalz verlangt: 66,67 Proc. AgO, 13,79 Proc. C, 1,15 Proc. H und 18,39 Proc. O.

	Berechnet:	den 19. Juni	den 1. Juli	den 18. Juli
AgO	= 66,67	66,48	65,62	66,30
C	= 13,79	13,31	13,77	13,50
H	= 1,15	1,21	1,27	1,23
O	= 18,39	19,00	19,34	18,97
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es hat also wenigstens in dieser Untersuchungsperiode in der chemischen Zusammensetzung der Säure keine Veränderung statt gefunden. Wie sich aus der quantitativen Bestimmung der Säure ergiebt, war es gerade dieser Zeitraum, wo der Säuregehalt der Früchte am höchsten stieg.

Eine Untersuchung der ganz im Anfang der Entwickelungszeit, so wie der in den vollständig reifen Beeren vorhandenen Säure behalte ich mir noch vor.

Nimmt man die während der ganzen Entwickelung frei vorhandene Säure als Aepfelsäure an, berechnet aus der zum Sättigen verbrauchten Menge Normalnatronlösung die Menge derselben und berechnet den Stickstoffgehalt der Früchte auf Proteinkörper, so erhält man für die frische Substanz folgende Tabelle:

100 Theile frische Substanz enthalten:

Datum	Wasser	Zucker	Protein	Aepfelsäure	Fett	Asche	Stickstofffreie Bestndth.
7/6	—	1,736	—	1,08	—	—	—
13	88,8	1,826	1,52	1,60	0,481	0,624	5,14
16	88,8	2,06	1,51	1,60	0,614	0,603	4,81
20	88,4	2,08	1,54	1,87	0,813	0,626	4,67
23	88,3	2,50	1,61	1,92	—	0,614	—
27	88,0	2,54	1,76	1,95	0,840	0,624	4,30
30	87,9	2,58	1,90	2,14	—	0,617	—
4/7	87,7	2,62	1,84	2,14	0,911	0,627	4,15
7	87,7	2,76	1,88	2,01	0,885	0,623	4,14
11	87,7	1,76	—	1,87	—	0,615	—
14	87,6	2,78	1,67	1,87	0,885	0,617	4,57
17	87,7	2,80	1,66	1,84	0,744	0,541	4,71
21	87,3	3,02	1,68	1,84	—	0,553	—
25	86,0	3,14	1,78	1,87	0,838	0,565	5,80
28	85,7	3,30	1,70	1,87	0,840	0,553	6,03
1/8	85,2	3,82	1,58	1,85	0,917	0,532	6,10
4	83,5	4,45	—	1,79	—	0,503	—
8	81,9	5,54	1,57	1,68	1,122	0,443	7,84

100 Theile Trockensubstanz enthalten:

Datum	Zucker	Aepfelsäure	Protein	Fett	Asche	Anderweitige stickstofffreie Bestandth.
13/6	16,30	14,28	13,6	4,3	5,58	45,94
16	18,42	14,28	13,5	5,49	5,39	42,92
20	17,9	16,12	13,3	7,1	5,4	40,18
23	21,3	16,39	13,8	—	5,25	—
27	21,1	16,25	14,7	7,0	5,2	35,75
30	21,3	17,68	15,5	—	5,1	—
4/7	21,3	17,40	15,0	7,5	5,1	33,70
7	22,4	16,34	15,3	7,2	6,08	33,68
11	22,4	15,20	—	—	5,03	—
14	22,4	15,08	13,5	6,9	4,98	37,14
17	22,7	14,96	13,5	6,2	4,4	38,24
21	23,8	14,53	13,25	—	4,36	—
25	23,8	13,85	13,25	6,21	4,19	38,70
28	23,5	13,42	12,18	6,0	3,95	40,95
1/8	25,8	12,50	10,68	6,2	3,6	41,22
4	26,9	10,85	—	—	3,05	—
8	30,6	9,28	8,7	6,2	2,45	42,77

Aus diesen Zahlen ergeben sich für die Zu- oder Abnahme der einzelnen Bestandtheile folgende Thatsachen.

1) Wasser nimmt während der Reife ab, in Folge dessen die Trockensubstanz zu.

2) Zucker nimmt sowohl in der frischen, als auch in der Trockensubstanz constant zu.

3) Der Gehalt an Säure ist in der Mitte der Entwickelung am stärksten. Die Abnahme gegen das Ende des Reifens ist in der frischen Substanz unbedeutend zu nennen, sehr wesentlich jedoch in der Trockensubstanz.

4) Die Mineralbestandtheile nehmen in beiden Fällen constant ab.

5) Die stickstoffhaltigen Körper verhalten sich ähnlich wie die freie Säure. Sie nehmen Anfangs etwas zu, dann wieder ab, in der frischen Substanz zwar sehr gering, auf Trockensubstanz berechnet jedoch sehr bedeutend.

6) Der Fettgehalt, der in den bisherigen, z. B. den Berard'schen Untersuchungen, nicht berücksichtigt worden ist, nimmt in der frischen Substanz, wenn man die Schwankungen, die durch irgend welchen Fehler in der Untersuchung vorkommen, nicht berücksichtigt, constant zu. Bei der Trockensubstanz ist er gegen die Mitte am stärksten, nimmt aber dann nur unbedeutend ab.

Wenn auch die Methode der Fettbestimmung dadurch an Ungenauigkeit leidet, dass gleichzeitig durch Aether kleine Mengen anderer Stoffe ausgezogen werden (z. B. Chlorophyllharz), so ist doch die dadurch erzeugte Differenz nicht so gross, dass man der wirklich vorhandenen Menge des fetten Oels eine Rolle in dem Stoffumsatz nicht zuerkennen könnte.

Ich glaube, man kann annehmen, und zwar aus der Zunahme des Fettes zu einer Zeit, wo der Stoffumsatz am bedeutendsten ist, wie gegen das Ende der Reife, wo also in Beziehung auf den Wasser-, Zucker-, Säure- und Proteingehalt in ein paar Tagen so grosse Veränderungen statt finden, so wie auch aus dem Vorkommen

während der ganzen Entwickelungsperiode, dass das Entstehen des neutralen Fettes gewiss eng zusammenhängt mit der Bildung der übrigen Bestandtheile.

Freilich wird dadurch die Erklärung des Stoffumsatzes noch verwickelter. Während der Zeit, wo die Beeren noch viel Chlorophyll enthalten, erscheint jedenfalls der Fettgehalt deshalb grösser, weil mehr Chlorophyllharz durch Aether mit ausgezogen wird.

Mit der schnellen Zuckerzunahme in den letzten Tagen des Reifens ist auch eine rasche Zunahme der durch Differenz bestimmten übrigen stickstofffreien Bestandtheile zu bemerken. Es scheint also die Zuckerbildung mit der Bildung der letzteren gleichen Schritt zu halten. Dahin gehören jedenfalls die gallertartigen Stoffe und Dextrin. Ob die organischen Säuren dabei in höher organisirte Körper umgebildet werden, oder nur die Anregung zur Zuckerbildung geben und dabei eine Zersetzung erleiden, ist jetzt noch nicht zu entscheiden, aber ihre Abnahme in der letzten Zeit ist nicht zu verkennen.

Die Abnahme der Proteinkörper erklärt sich jedenfalls auch aus der Verwendung derselben als Vermittler des Stoffumsatzes.

Die Abnahme der Mineralstoffe beweist das Irrige der Meinung, nach welcher die Säuren durch Basen neutralisirt werden sollten.

Da wo bei meinen Bestimmungen die Zunahme, des Zuckers z. B., eine sehr rasche erscheint, ist sehr häufig der plötzliche Eintritt sehr warmer Witterung die Ursache.

Um zu erfahren, ob bei mehrtägigem Liegen der Früchte eine Säureabnahme und Zuckerzunahme statt finden kann, wurde frisches Material und dasselbe nach dreitägigem Liegen untersucht.

Es ergaben sich folgende Resultate: 100 Theile frischer Substanz enthielten 4,0 Proc. Zucker und sättigten 29,28 C.C. Normalnatronlösung.

100 Theile dieser Substanz enthielten nach dreitägi-

gem Liegen 4,6 Proc. Zucker und sättigten 23,3 Normalnatronlösung.

Die Kenntniss der Veränderungen, welche die Früchte beim Liegen nach der Entfernung von den Pflanzen erleiden, ist jedenfalls sehr geeignet, eine Erklärung für manche früher in den unreifen Früchten vorgehende Veränderung zu finden.

Bei Betrachtung der Zahlenreihen beider Tabellen bemerkt man in der Mitte der Entwickelungsperiode einen Punct, wo die Zunahme einzelner Bestandtheile eine Veränderung erleidet. Dieser Punct fällt genau mit der Zeit zusammen, in der sich in den Schalen rother Farbstoff entwickelt.

Es lässt sich daraus vermuthen, dass die grüne Schale, welche bis dahin dieselbe Function, wie die grünen Blätter, besitzt, von da ab möglicherweise ihre Thätigkeit ändert.

Aus dem Gewichte einer bestimmten Anzahl frischer Früchte zu verschiedenen Perioden, so wie aus deren Trockengewicht lassen sich durch Berechnung jedenfalls auf die Zu- und Abnahme einzelner Bestandtheile weitere Schlüsse ziehen.

Nach dieser Richtung hin, so wie auch in der Frage über die Veränderungen beim Liegen der Früchte, werde ich durch weitere Untersuchungen thätig zu sein mich bemühen.

Ueber das Kreosot und seine Zersetzungsproducte;

von

A. E. Hofmann *).

Unter den Zersetzungsproducten des Kreosots ist vorzüglich ein chlorhaltiges, das Hexachlorxylon, welches von Gorup-Besanez entdeckte, von Wichtigkeit. Bei

*) Vom Herrn Verfasser im Separatabdruck eingesandt.

seiner Darstellung lag für mich die grösste Schwierigkeit darin, mir ein von Phenylsäure völlig freies Kreosot zu verschaffen, und benutzte ich deshalb, wie von Gorup-Besanez angiebt, nur aus Buchenholztheer bereitetes. Obgleich ich nun selbiges von vier verschiedenen Quellen, nämlich von Gehe, Trommsdorff, Dr. Lampe und Klaus aus Nürnberg bezog, so fand ich doch nur letzteres scheinbar frei von Phenylsäure, indem es mit Eisenchloridlösung nicht eine blaue Färbung gab, sondern eine gelbbraune. Dieses eigenthümliche Verhältniss machte mich aufmerksam; denn nach von Gorup-Besanez dürfte Buchholztheer-Kreosot nie Phenylsäure enthalten, wohl aber aus Steinkohlentheer bereitetes. Trotzdem aber konnte ich nicht vermuthen, dass genannte Häuser mir kein ächtes Buchholztheer-Kreosot gegeben hätten, da selbige mir für dessen Reinheit garantirten. Dieses Verhalten war die Veranlassung, mich genauer mit Kreosot zu beschäftigen, und wurde mir durch die Güte meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professors Dr. Erdmann, die Erlaubniss zu Theil, meine hierbei gemachten Erfahrungen als Dissertation einzureichen, wofür ich demselben hiermit, so wie überhaupt für das mir während meines Aufenthaltes im hiesigen Laboratorium bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank zolle.

Das Kreosot, eins der interessantesten Producte der trockenen Destillation, wurde von Dr. Reichenbach am Ende der dreissiger Jahre entdeckt, und im December 1831 das erste darüber veröffentlicht. Es verdankt seinen Namen der Eigenschaft, auf die ich später wieder zu sprechen kommen werde, Eiweiss zu coaguliren und so Fleisch vor Fäulniss zu bewahren. Das Wort ist gebildet aus Κρέας gen. Κρέως, das Fleisch, und σώζω, ich erhalte, zusammengezogen also Kreosot = das Fleischerhaltende.

Reichenbach, der sich viel mit den trockenen De-

stillationsproducten beschäftigte, entdeckte dasselbe zuerst im Holzessig, indem er bemerkte, dass sich bei Neutralisation desselben, oder auch bei Sättigung mit irgend einem Salze, z. B. schwefelsaurem Natron, auf der Oberfläche eine ölige Flüssigkeit absetzte, und gründete hierauf das erste Verfahren zu dessen Darstellung. Er löste nämlich in der Wärme Glaubersalz in hinreichender Menge in Holzessig auf, wobei sich das Oel auf der Oberfläche abschied, welches er schnell sammelte, bevor die Lösung kalt wurde, da sonst dasselbe untersank und sich mit den Salzkrystallen mischte. Das gesammelte Oel wusch er dann mit Wasser aus und unterwarf es einer Destillation mit Wasser, wobei zuerst ein specifisch leichteres Oel, welches auf Wasser schwamm, überging, und später ein schwereres. Letzteres löste er in nicht zu concentrirter Kalilauge, um alle öligen Beimengungen wegzuschaffen; schied dann die Substanz mit Phosphorsäure ab, wusch die abgeschiedene Flüssigkeit mit sehr verdünnter Phosphorsäure und zuletzt mit Wasser aus und rectificirte sie endlich so oft, bis keine wässerigen, trüben Theile mehr zuerst übergingen und die Flüssigkeit erst bei 203° C. anfing zu sieden.

Da jedoch die Menge des Kreosots im Holzessig nur 2 bis 3 Proc. beträgt, so untersuchte Reichenbach den Holztheer und fand, dass hierin ganz beträchtliche Mengen, oft 20 bis 25 Proc. Kreosot enthalten sind. Er bereitete deshalb später sein Kreosot vortheilhafter dadurch, dass er Holztheer mit Aetzkalk sättigte, destillirte und das so erhaltene Rohproduct wie oben reinigte.

Das gereinigte Kreosot zeigt nach Reichenbach folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit von äusserst penetrantem Rauchgeruch, scharfem brennenden Geschmack, welche das Licht stark bricht, sich in Wasser nur zu $1^1/_2$ Proc. löst, in jedem Verhältnisse aber mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff mischbar ist; das specifische Gewicht soll bei gewöhnlichem Luftdruck 1,037 sein; bei 203° C. ungefähr soll

es anfangen zu sieden und zu destilliren, wobei aber die Temperatur in der Retorte beständig steigt bis auf 216°C. und höher. Es löst viele organische Körper auf, wie viele organische Säuren, alle organischen Basen, mehrere Farbstoffe, fette und ätherische Oele, fast alle Harze u. s. w. So wird z. B. Indigblau mit einer schönen, röthlich blauen Farbe gelöst, wird aber daraus durch Wasser oder Weingeist wieder ausgeschieden, vermittelst Essigsäure fällt es sogar in schönen Nadeln aus.

Aber auch verschiedene Salze vermag es zu lösen, wie essigsaures Kali, essigsaures Natron, essigsaures Ammoniak, auch essigsaures Blei-, essigsaures Kupfer- und essigsaures Zinkoxyd, letztere drei jedoch nur in der Wärme, beim Erkalten fallen sie wieder in Blättchen aus.

In Ammoniak ist es völlig löslich; in sehr verdünnter Kalilauge nur zum Theil, wohl aber in concentrirter unter Erhitzung, beim Erkalten krystallisirt die ganze Masse und lässt sich das Kreosot daraus durch Salzsäure wieder abscheiden. Auch mit Natron hat Reichenbach lange spiessige Nadeln bekommen.

In Essigsäure ist es nur theilweise löslich. Salpetersaures Silberoxyd, so wie Gold-, Platin- und übermangansaure Salze werden reducirt, vorzüglich beim Kochen.

Eiweiss bringt es augenblicklich zum Gerinnen und beruht hierauf das Wesen des Räucherns, indem die Proteïnsubstanzen coaguliren, die Fleischfaser selbst aber nicht angegriffen wird. Diese Eigenschaft äussert sich auch an lebenden Körpern. Betupfen wir die Haut oder die Zunge mit einem Tropfen Kreosot, so bildet sich ein weisser Fleck, der sich nach einigen Tagen abschuppt. Auf kleinere Thiere, wie Insekten, Fische, ja selbst auf Hunde und Katzen wirkt es tödtlich.

Durch diese Eigenschaft Eiweiss zu coaguliren, wirkt es aber nicht allein als Präservativ für Fäulniss, sondern es hindert sogar, schon in Fäulniss begriffene Körper weiter zu verwesen. Dieses äusserst wichtige Verhalten

veranlasste bald mehrere Chemiker, sich damit zu beschäftigen. Es wurde nachgewiesen, dass das in vielen Substanzen wirkende Princip nichts Anderes als Kreosot gewesen sei, z. B. im Rauch, Holzessig, in der *Aqua picea*, im *Oleum animale Dipelii*. Da natürlich der Gehalt des Kreosots in oben genannten Körpern ein sehr schwankender war, mussten die Erfolge auch sehr verschieden sein, weshalb man bald Versuche machte, das Kreosot rein oder als *Aqua Kreosoti* (100 : $1\frac{1}{2}$ Th.) therapeutisch zu verwenden. In vielen Fällen hat es sich auch als bewährt gezeigt.

So ist es z. B. seiner fäulnisswidrigen Eigenschaft halber als Mundwasser, als Mittel gegen Zahnschmerzen, gegen cariöse und syphilitische Geschwüre angewandt worden. Von Dr. Cohen in Hamburg ist es sogar mit Erfolg zur Einleitung der künstlichen Frühgeburten als Einspritzung verwendet worden. Innerlich ist es vorgeschlagen worden in Form von *Aqua picea* gegen Schwindsucht, freilich ohne grossen Erfolg. So könnte ich noch viele andere Fälle anführen.

Aber auch für technische Zwecke fand es bald Verwendung, und eine natürliche Folge davon war, dass man sich damit beschäftigte, es aus anderen, wohlfeileren Artikeln darzustellen, und es entstanden bald verschiedene Bereitungsmethoden. So nahm man z. B. später den viel billigeren Steinkohlentheer, erwärmte diesen, sättigte ihn mit Aetzkalk und destillirte ihn dann so lange, bis sich weisse Dämpfe entwickelten. Das Destillat befreite man von den wässerigen Flüssigkeiten, wusch es mit Wasser aus und löst zuletzt das Oel in einer Pottaschenlösung, mit welcher man es einige Zeit kochte. Nach dem Erkalten schöpfte man das oben aufschwimmende Oel, welches meist aus ätherischen Oelen der trockenen Destillation und Kreosot bestand, ab, und schied dann aus der klaren Flüssigkeit mit Schwefelsäure das Kreosot aus, welches man, nachdem es abgewaschen, im Sandbade destillirte. Man wiederholte nun des Lösen in Pottaschen-

lauge und Ausscheiden mit Schwefelsäure so lange, bis sich keine ätherischen Oele mehr abschieden.

Eine andere Vorschrift, die vorgeschlagen wurde (*Pharmac. Centralbl. 1833. No. 16. Seite 255*), ist folgender Art: Man destillirte flüssigen Theer so lange, bis der Rückstand in der Retorte trocken wurde. Das Destillat sättigte man mit *Kali subcarbonicum* oder Aetzkalk und destillirte abermals, fing unter Wasser auf, um nur das Oel zu nehmen, welches darin untersank. Dieses löste man dann in Kalilauge auf, um noch etwaige brenzliche Oele abzuscheiden, trennte hierauf mit Schwefelsäure und verfuhr wie oben.

Ettling war der erste, der es untersuchte und eine chemische Formel dafür aufstellte. Seine Elementaranalysen ergaben Folgendes:

I. 75,72 Kohlenstoff, 7,80 Wasserstoff und 16,48 Proc. Sauerstoff,

II. 74,53 Kohlenstoff, 7,87 Wasserstoff und 17,60 Proc. Sauerstoff,

woraus er die Formel $C^{12} H^7 O^2$ folgerte.

Wegen seiner sonstigen, geringen Verwandtschaft zu Säuren und Basen, und wegen seiner Unwirksamkeit auf Pflanzenfarbstoffe, betrachtete man das Kreosot als einen indifferenten, den Alkohol analogen Körper. Bald aber wurde die Existenz des Kreosots sehr alterirt durch die Entdeckung der Carbolsäure von Runge und der Phenylsäure (1841) von Laurent, welche beide so viel Aehnlichkeit mit dem Kreosot zeigten, dass man sie alle drei für identisch hielt, und ersteres nur als noch nicht genug gereinigt betrachtete. Wirklich zeigte sich auch bei späteren Untersuchungen, dass alles im Steinkohlentheer, im Bibergeil, im Harn u. s. w. gefundene Kreosot nichts Anderes, als Phenylsäure sei, eine Ansicht, welche bald die meisten Chemiker theilten. Erst Völckel und vorzüglich von Gorup-Besanez suchten in mehreren Abhandlungen zu beweisen, dass dennoch ein von der Phenylsäure ganz verschiedenes Product, das eigentliche

Kreosot existire, welches sich jedoch nur im Holztheer, am reinsten in dem des Buchenholzes fände. Das im Handel vorkommende Product sei aber meist aus Steinkohlentheer bereitet, und in Folge dessen nur unreine Phenylsäure. Dass jedoch selbst das aus Buchenholztheer bereitete Kreosot nichts weiter als noch etwas unreine Phenylsäure ist, glaube ich durch meine Untersuchungen vollständig beweisen zu können.

Als Leitfaden für meine Untersuchungen benutze ich vorzüglich die beiden Abhandlungen von von Gorup-Besanez (*Annalen der Chemie, LXXXVI. S. 223 und XCVI. S. 39*), da Ettling und Völckel (*Annal. de Chem. LXXXVI. S. 66*) nur Elementaranalysen dieses Körpers machten, ohne aber sonst die Existenz desselben durch Darstellung von Zersetzungsproducten nachzuweisen. Es stimmten aber weder die von den Dreien dazu verwendeten Materialien, noch deren Analysen unter einander überein. Ich werde nun vorzüglich alle die Eigenschaften anführen, die von Gorup-Besanez als besonders charakteristisch für das Kreosot angiebt.

Ich reinigte also dieses Kreosot nach von Gorup-Besanez durch Destillation, und benutzte nur solches, welches erst bei 203° C. anfing überzugehen. Ein eigenthümliches Verhalten, welches mir hierbei auffiel, und was auch schon von Gorup-Besanez und Völckel beobachtet hatten, ohne darauf Werth zu legen, war das fortwährende Steigen des Thermometers bis auf 208° C. und höher während der Destillation und des ruhigen Siedens des Kreosots. Es ist dies ein Verhalten, welches unbedingt darauf schliessen lässt, dass der Körper noch nicht ganz rein sein könne, da doch ein völlig reiner Körper stets bei gleichem Drucke ein und denselben Siedepunct zeigt. Es war aber auch nicht möglich durch fractionirte Destillation eine constantere Flüssigkeit zu erhalten, und ich begnügte mich deshalb wie von Gorup-Besanez mit diesem so gereinigten Kreosot meine Versuche anzustellen.

Die übrigen physikalischen Eigenschaften, als Geruch, Geschmack, Farbe u. s. w. stimmen ganz genau mit den durch von Gorup-Besanez angegebenen überein; nur das specifische Gewicht fand ich etwas grösser, fast gleich wie Völckel, nämlich = 1,075 bei 11° C. (Völckel = 1,076 bei 15,5° C., von Gorup-Besanez = 1,040 bei 11,5° C.), was sich also schon mehr dem specifischen Gewicht der Phenylsäure nähert, welche 1,065 bei 18° C. zeigt. In Wasser war es wenig, leicht aber in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Von gewöhnlicher Essigsäure wurde es vollständig gelöst, so wie auch von sehr verdünnter wässeriger Aetzkalilösung, die selbst nach längerem Stehen kein ätherisches Oel mehr abschied, was darauf deutete, dass es sehr rein war. Das von Gorup-Besanez zuerst dargestellte löste sich nicht völlig in gewöhnlicher Essigsäure, erst das, welches er später durch Reinigen mit concentrirter Kalilauge gewann.

In Ammoniak löst sich dasselbe leicht auf, beim Erwärmen aber entweicht alles Ammoniak wieder, wobei sich das Kreosot stark braun färbt. Sapetersaures Silberoxyd damit erwärmt, wurde zu einem Silberspiegel reducirt.

Concentrirte Schwefelsäure mischte sich in jedem Verhältnisse mit dem Kreosot, jedoch entstand dabei eine bedeutende Erwärmung und die Flüssigkeit färbte sich ganz dunkelroth. Beim Vermischen mit Wasser schied sich das Kreosot wieder in Tropfen von der Flüssigkeit ab.

Diese eben angeführten Eigenschaften stimmen auch nach den Beobachtungen von von Gorup-Besanez völlig mit denen der Phenylsäure überein mit Ausnahme des Siedepunctes, dessen ich am Anfange gedachte. Ich habe sie auch deshalb in aller Kürze zusammengestellt.

Verschieden aber fand von Gorup-Besanez das Verhalten des Aggregatzustandes, denn es wollte ihm unter keiner Bedingung gelingen, selbst bei Anwendung grosser Kälte, sein Kreosot in Krystallen zu erhalten.

Wie schwierig es ist, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, habe ich selbst erfahren, da die geringste Quantität Wasser gleich das Krystallisiren verhindert.

Hält man deshalb beim Destilliren nicht sorgfältig die Luft ab, so zieht es gleich Feuchtigkeit an, und es entstehen gar keine Krystalle. Dennoch ist es mir gelungen, solche zu erhalten, indem ich ein Glas mit Kreosot und Stücken von Chlorcalcium anfüllte und gut verkorkte. Nach mehrtägigem Stehen war der grösste Theil des Kreosots zu einer Krystallmasse erstarrt, die alle Eigenschaften der Phenylsäure zeigte. Die Reaction auf einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan habe ich gar nicht versucht, da sie, wie R. Wagner (*Journ. f. prakt. Chem. LII. S. 451*) richtig bemerkt, nur eine unzuverlässige sei, was auch selbst von Gorup-Besanez zugiebt.

Als wichtigstes Erkennungsmittel stellt aber von Gorup-Besanez das Eisenchlorid hin. Dieses soll mit wässeriger Phenylsäurelösung eine überaus schöne, blaue Farbe geben, die sich lange hält, nicht aber mit Kreosot. Ich habe dies nun zu verschiedenen Malen, mit verschiedenen Proben versucht und auch gefunden, dass diese Reaction gut gelingt, wenn man ganz reine Phenylsäure hat. Ich konnte solche blaue Lösungen mehrere Tage hindurch aufheben, ohne dass sie sich veränderten. Ist jedoch die Phenylsäure nur im geringsten mit anderen Producten verunreinigt, so ist die Farbe mehr grünlichblau, und wird nach und nach ganz gelbbraun bis missfarbig, was ich selbst noch an Phenylsäurekrystallen bemerkt habe, die ich hierzu verwendete. Bei dem käuflichen Kreosot tritt nun das Gelbbraun oft so schnell ein, dass man die anfangs eintretende blaue Farbe nicht selten ganz übersieht, und so sich täuscht. Ich kann deshalb nicht umhin, auch diese Reaction als eine unzuverlässige zu bezeichnen, wie überhaupt Reactionen, die sich lediglich auf Färbungen von Flüssigkeiten beschränken. Denn gerade das Nicht-Eintreten der blauen Färbung

von meinem Buchenholztheerkreosot liess mich anfangs vermuthen, ehe ich weitere Versuche anstellte, dass ich wirklich den Körper hätte, welchen von Gorup-Besanez mit Kreosot bezeichnete. Dass jedoch auch dieses Kreosot nichts Anderes war als Phenylsäure, lehrten mich bald verschiedene Resultate, die ich bei meinen Arbeiten erhielt, vorzüglich die chlorhaltigen Zersetzungsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Weder mit Kali noch mit Natron konnte von Gorup-Besanez krystallinische Verbindungen erhalten, was mich nicht sehr wundert, da es mir anfangs auch so ging. Löste ich z. B. Kreosot in Kalilauge, so war es mir weder möglich durch Verdampfen, noch unter dem Exsiccator Krystalle zu erhalten. Eben so bekam ich, wenn ich festes Kalihydrat in Kreosot löste, nur eine äusserst dicke Flüssigkeit. Nahm ich jedoch eine ganz gesättigte Lösung von Aetzkali in warmem Wasser und erhitzte hiermit das Kreosot, so bildete sich nach dem Erkalten eine grosse Menge perlmutterglänzender Blättchen in der Flüssigkeit. Ich habe dann den Versuch öfter wiederholt und stets dasselbe Resultat erhalten, mitunter sogar erstarrte die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei. Man ersieht hieraus, dass also eine bestimmte Menge Wasser dazu nöthig ist, damit sich die Krystalle von phenylsaurem Kali bilden können, aus denen sich durch Salzsäure die Phenylsäure wieder ausscheiden lässt.

Nicht so glücklich war ich mit den Versuchen über die Einwirkung von Alkalimetallen auf Kreosot. Ich nahm hierzu anstatt des Kalium metallisches Natrium, welches mir gerade zu Gebote stand, da ich vermuthete, dass die Wirkung beider gleich sein müsste. Auch Reichenbach hatte mit Natron lange spiessige Nadeln erhalten. Ich konnte jedoch auf keinerlei Weise krystallinische Verbindungen erzielen.

Brachte ich bloss metallisches Natrium mit Kreosot zusammen, so war die Einwirkung nur eine sehr schwache

Das Bleisalz entwässerte ich unter dem Exsiccator, da ich befürchtete, dass es sich beim Erwärmen auf 100° zersetzen möchte, denn, wie ich schon oben bemerkte, zersetzte sich der Niederschlag beim Erhitzen mit Wasser, noch ehe dasselbe anfing zu kochen. Die so entwässerte Substanz theilte ich in 2 Theile, den einen 0,62325 Grm. verbrannte ich mit Kupferoxyd, den anderen 0,5875 Grm. bloss in einem Glühschälchen um den Bleioxydgehalt zu bestimmen.

Die 0,62325 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

0,756 Grm. Kohlensäure = 0,20619 Kohlenstoff
0,167 Grm. Wasser = 0,01856 Wasserstoff.

Die 0,5875 Grm., im Glühschälchen verbrannt, hinterliessen 0,2829 Bleioxyd. Dies entspricht zusammen an Procenten = 48,15 Proc. PbO

33,08	„	C
2,98	„	H
15,79	„	O
100,00.		

Wollte man nun annehmen, dass dies ein neutrales Salz gewesen sei, so würde sich hieraus etwa folgende Formel ergeben:

$$PbO, C^{12}H^{7}O^{4}$$

Aus diesen Beobachtungen dürfte wohl hervorgehen, dass durch die Einwirkung des Natriums bei dieser hohen Temperatur ein grosser Theil des Kreosots zersetzt wird, und das Harz bildet; der übrige unzersetzte Theil aber sich mit dem gebildeten Natron, welches mit noch etwas freiem kohlensauren Natron in die Lösung übergeht, verbindet. Letzteres bewirkt möglicherweise, dass sich eine kleine Menge des Harzes mit in dem Wasser löst, wodurch jedenfalls die violette Farbe und die tingirten Niederschläge entstehen. Dass aber das Natronsalz nichts Anderes als phenylsaures Natron ist, beweist uns die Eigenschaft, Silbersalz zu reduciren, so wie die grosse Aehnlichkeit meines Bleiniederschlages mit dem, welchen von Gorup-Besanez und Völckel aus reinem Kreosot mit

Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd erhielten. Der meinige enthielt aber nur 48,15 Proc. Bleioxyd (viel weniger als von Gorup-Besanez und Völckel erhielten), da er aus ganz neutralen Lösungen gefällt war. Nehmen wir nun an, dass das Kreosot, wie ich behaupte, nur Phenylsäure ist, so stimmt dies genau mit meiner berechneten Formel überein, denn phenylsaures Bleioxyd müsste die Formel = $PbO, C^{12}H^5O$ haben; das meinige zeigte genau denselben Kohlenstoffgehalt, wohl aber etwas Wasserstoff und Sauerstoff mehr, was von anhängendem Wasser herrührte. Letzteres konnte ich aber nicht wegbringen, da sich das Bleisalz so leicht beim Trocknen zersetzt, wie auch schon von Gorup-Besanez (*Annal. d. Chem. XCVI. S. 54 u. 55*) beobachtet hat. Dass ich keine Krystalle von phènylsaurem Natron erhalten konnte, war Folge des vielen Wassers, welches ich anwenden musste, um das Harz von dem Salze zu trennen, durch Abdampfen aber kann man, wie ich schon früher nachwies, die phenylsauren Salze nicht zum Krystallisiren bringen. Versetzte ich aber die wässerige Flüssigkeit direct mit Säuren, so schied sich alle Phenylsäure in gefärbten Tröpfchen ab.

Ich stellte nun noch zwei Versuche mit Oxalsäure und Salpetersäure an.

Krystallisirte Oxalsäure löste sich in kochendem Kreosot in ziemlicher Menge auf, beim Erkalten erstarrte dann die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der in Alkohol löslich war, sich mit Wasser aber wieder zu Oxalsäure und Kreosot zersetzte. Es ist dies eine Eigenschaft, die sowohl Reichenbach's Kreosot als auch die Phenylsäure zeigte.

Giesst man concentrirte Salpetersäure nach und nach zu gleichen Theilen Kreosot unter Erwärmen, so verbinden sich beide unter heftigem Aufblähen und bilden eine schwarzbraune, harzige Masse. Wäscht man diese aus, löst sie in siedendem Salmiakgeist, und filtrirt sie schnell, so bildet sich ein brauner schmieriger Bodensatz.

Löst man diesen zu wiederholten Malen in siedendem Wasser auf und lässt krystallisiren, so erhält man schöne, nadelförmige Krystalle. Da ich kleine Mengen genommen hatte, erhielt ich freilich nur kleine, aber deutliche gelbbraune Krystalle von nitrophenessaurem Ammoniak, die in wässeriger Lösung die Haut intensiv und bleibend gelb färbten.

Dass von Gorup-Besanez mit Salpetersäure und Ammoniak nur eine schwarzbraune schmierige Masse (*Ann. d. Chem. LXXXVI. S. 232*) erhalten hat, und keine Krystalle, was er ebenfalls als Unterschied des Kreosots von der Phenylsäure aufführt, liegt jedenfalls darin, dass er diese Masse nicht wieder in kochendem Wasser gelöst hat, um sie zu wiederholten Malen umzukrystallisiren. Vergleichen wir nun alle angeführten Eigenschaften, vorzüglich die Bildung von nitrophenessaurem Ammoniak mit denen der Phenylsäure, so geht daraus hervor, dass auch das aus Buchenholztheer bereitete Kreosot nur eine unreine Phenylsäure ist. Die geringen Abweichungen, die andere Autoren in dem Siedepunct, Aggregatzustande u. s. w. gefunden haben, beruhen aber auf grösseren oder geringeren Verunreinigungen, was sich auch aus den Elementaranalysen derselben beweisen lässt. So oft Analysen von Kreosot gemacht worden sind, so sind dieselben stets verschieden ausgefallen; ja von Gorup-Besanez selbst hat sogar drei verschiedene Resultate erhalten, je nach der Art, wie er sein Kreosot gereinigt hat. Dies Alles deutet also darauf hin, dass jene untersuchten Substanzen noch nicht völlig rein gewesen sein können. Vergleicht man nun die verschiedenen Analysen mit einander, so sieht man, dass sie alle einen bedeutenden Kohlenstoffgehalt zeigen, so dass man daraus schliessen kann, dass das Kreosot ein sehr kohlenstoffreiches, chemisches Individuum enthalten muss, welches aber aus Holztheer sehr schwierig rein darzustellen ist.

Vergleicht man aber alle diese Analysen, vorzüglich die von Ettling und die von von Gorup-Besanez

zuerst gemachten mit der Elementarzusammenstellung der Phenylsäure, so wird man finden, dass sie grosse Aehnlichkeit mit einander haben, wie nachstehendes Schema deutlich zeigen wird:

Phenylsäure	Kreosot		
nach Laurent	nach Ettling		nach v. Gorup-Besanez
Mittel aus 3 Analysen.	I. Analyse.	II. Analyse.	Mittel aus 8 Analysen durch Destillation.
C = 77,13 Proc.	75,72 Proc.	74,53 Proc.	78,21 Proc.
H = 6,64 „	7,80 „	7,87 „	7,92 „
O = 16,23 „	16,48 „	17,60 „	16,87 „
100,00	100,00	100,00	100,00

Kreosot nach v. Gorup-Besanez		Kreosot nach Völkel
Durch KO gereinigt	Wiederholtes Behandeln mit KO	Mittel aus 3 Analysen
C = 74,86 Proc.	73,57 Proc.	72,68 Proc.
H = 7,80 „	7,72 „	7,10 „
O = 17,44 „	18,71 „	20,22 „
100,00	100,00	100,00

Wie man hieraus sieht, ist das Kreosot etwas kohlenstoffärmer, wasser- und sauerstoffreicher als die Phenylsäure. Schon viele Andere, unter denen auch Städeler, haben darauf hingewiesen, wie so sehr ähnlich beide Körper in ihrer Elementarzusammenstellung seien; und indem er die Formel der Phenylsäure = $C^{12}H^6O^2$ mit der von Ettling für Kreosot aufgestellten $C^{12}H^7O^2$ vergleicht, spricht er sich folgendermassen aus (*Annal. de Chem. LXXVII. S. 25*): „Ettling fand den Wasserstoff höher, als der aufgestellten Formel für Phenylsäure entspricht, doch findet man einen solchen Ueberschuss an Wasserstoff bei älteren Analysen sehr häufig."

Auch weitere Untersuchungen, die Städeler über Kreosot angestellt hat, überzeugten ihn, dass er es in demselben mit nichts Anderem, als mit Phenylsäure zu thun habe; denn er äussert sich hierüber auch auf derselben Seite also: „Nach einigen Versuchen, die ich aber

mit Kreosot, welches sich durch den eigenthümlichen Rauchgeruch auszeichnete, angestellt habe, scheint auch dieses nichts Anderes als unreine Phenylsäure zu sein. Das Verhalten gegen Fichtenholz ist wenigstens ganz dasselbe und auch mit Eisenchlorid giebt die Lösung anfangs eine blaue Farbe, die aber rasch durch Bräunung verdeckt wird."

Der Ansicht Städeler's, dass der höhere Wasserstoffgehalt bei Ettling's Untersuchungen nur auf einem Fehler älterer Analysen beruhe, möchte ich jedoch nicht huldigen, denn dieser hatte nur die Formeln, nicht aber die Procentgehalte verglichen, sonst würde ihm auch der geringere Kohlenstoffgehalt aufgefallen sein. Ich möchte eher aus meinen Arbeiten den Schluss ziehen, dass im Kreosot ein chemisches Individuum, nämlich die Phenylsäure enthalten sei, die aber mehr oder weniger mit Wasser und einem kohlenstoffärmeren Product der trockenen Destillation verunreinigt sei, welche ihr aber so innig und fest anhaften, dass es mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, sie davon zu befreien. Alle die verschiedenen, für Kreosot aufgestellten Formeln können deshalb nur einigen Werth als empirische Formeln beanspruchen, nicht aber als rationelle für einen chemischen Körper betrachtet werden. Auch von Gorup-Besanez hatte eingesehen, dass allen diesen Producten ein gewisser chemischer Körper zu Grunde liegen müsse, obgleich sie selbst in ihrer Zusammensetzung von einander abwichen; er nahm jedoch an, dass dieser Körper nicht Phenylsäure, sondern ein anderer sei, den er eben Kreosot nennt, und dem er die Formel $C^{26}H^{16}O^4$ giebt. Um aber zu beweisen, dass dieser Körper wirklich existire, und dass seine Formel der oben angeführten entspräche, machte er es sich zur nächsten Aufgabe, gewisse Verbindungen und Zersetzungsproducte darzustellen. Da es ihm nicht gelingen wollte, mit Salpetersäure Zersetzungsproducte zu erhalten, wie ich schon oben erwähnte, so versuchte er chlorhaltige Verbindungen zu bekommen und zwar ver-

mittelst concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kali. Das Product, welches er erhielt, nannte er Hexachlorxylon. Es hatte ungemein viel Aehnlichkeit mit dem von Erdmann entdeckten Chloranil und Bichlorchinon, nur wich es in seiner Zusammensetzung und in einigen Eigenschaften von letzteren beiden ein wenig ab. Die Formel, welche er hierfür aufgestellt hat, ist $C^{26} Cl^6 H^6 O^6$; aus ihr leitete er auch seine Formel für das Kreosot ab.

Meine Hauptaufgabe musste nun ebenfalls sein, zu sehen, ob sich dieser Körper auch wirklich bilde, wodurch dann freilich die Existenz des Kreosots erwiesen wäre, oder ob dies nur ein noch nicht ganz reines Chloranil gewesen sei, welches man aus der Phenylsäure auf dieselbe Weise erhalten kann.

Zu diesem Zweck nahm ich ungefähr ein Pfund Kreosot und liess darauf concentrirte Salzsäure und chlorsaures Kali in einer grossen Schale einwirken. Im Anfang war die Einwirkung eine äusserst heftige, so dass ich nur sehr gelind zu erwärmen brauchte, später jedoch musste ich die Temperatur mehr und mehr steigern. Ich setzte die Einwirkung, indem ich die Salzsäure und das chlorsaure Kali von Zeit zu Zeit erneuerte, über vierzehn Tage lang fort. Hierbei bildete das Kreosot anfangs eine braune harzige Masse, die immer zäher und zäher wurde, wobei sie sich zuerst roth und zuletzt ganz gelb färbte. Endlich wurde die Masse ganz blassgelb, und erschien glänzend von kleinen Krystallen, die sie durchsetzten, ein Zeichen, dass der chemische Process vollendet sei. — Während der Operation entwich eine Menge Chlor, zugleich aber ein äusserst scharfer, die Augen zu Thränen reizender Dampf, welcher vorzüglich zuletzt die Behandlung etwas unangenehm und schwierig machte. — Ich befreite nun die Masse schnell von der salzsäurehaltigen Mutterlauge, wusch sie einige Male mit Wasser aus, und entfernte dann durch Behandeln mit kaltem, starken Weingeist alle harzigen Bestandtheile. Hierauf reinigte ich die rückständigen Krystalle durch wiederholtes Lösen

in kochendem Alkohol von 94 Proc., filtrirte heiss und liess krystallisiren. Die Krystalle löste ich so oft in kochendem Alkohol, bis die alkoholige Mutterlauge nur noch schwach strohgelb gefärbt erschien, und die Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet nichts Harzig-öliges mehr an dasselbe abgaben. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass man die Trichter und Gefässe mit den Lösungen und Krystallen stets gut verschliesst, damit ja keine Luft dazu kommt, da sich sonst die Krystalle leicht dunkel färben und sich zu harzigen Schmieren zersetzen. Vollständig getrocknet, noch besser sublimirt, halten sie sich dann ganz gut an der Luft.

Die so erhaltenen Krystalle stellen kleine, hellgelbe metallglänzende Täfelchen dar, die unter dem Mikroskop betrachtet, dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Beim Erwärmen in einer trockenen Glasröhre verflüchtigen sie sich ohne kohligen Rückstand zu hinterlassen, und zeigten dabei ein wunderschönes Irisiren. Der Geruch des ganz reinen Präparates ist nur schwach, dem des Jodoforms ähnlich. In Wasser sind die Krystalle gar nicht, in kaltem Alkohol nur in Spuren löslich. In Aether lösen sie sich leichter auf und zwar fand ich, dass sie 216 Theile davon zu ihrer Lösung brauchten. Das beste Lösungsmittel ist jedoch starker, kochender Alkohol. Von einem Alkohol von 94 Proc. brauchte ich nur 142,5 Th. Beim Erkalten schieden sich jedoch die Krystalle fast vollständig wieder aus.

Diese Eigenschaften meines Präparates stimmen nun vollständig mit denen von Erdmann's Chloranil (*Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. XXII. S. 280*) und von von Gorup-Besanez Hexachlorxylon (*Annalen der Chemie LXXXVI. S. 238*) überein; Abweichungen zeigten sich jedoch in der Elementarzusammensetzung und in der Einwirkung von Alkalien und contrirten Säuren auf genannte Körper.

Concentrirte Salzsäure, so wie auch Salpetersäure wirkten nicht auf den von mir dargestellten Körper, letz-

tere selbst nicht beim Kochen, ein Verhalten, in welchem es mit Chloranil und Hexachlorxylon übereinstimmt. Concentrirte Schwefelsäure in der Kälte bewirkte auch keine Veränderung, wohl aber fand eine Zersetzung statt, wenn ich erwärmte. Hexachlorxylon soll schon in der Kälte zersetzt werden, Chloranil aber nicht. Diese geringe Abweichung gab mir jedoch keinen Beweis dafür, was ich für einen Körper hätte; viel evidenter war dagegen die Einwirkung von Kalilauge auf meinen Körper.

Löste ich einen Theil desselben in mässig verdünnter Aetzkalilauge unter gelindem Erwärmen, so bildeten sich nach dem Erkalten schöne, bräunlich-purpurrothe, sehr glänzende, säulenförmige Krystalle, die sich zwar in reinem Wasser leicht, nicht aber in alkalischem lösten. Setzte ich zu der wässerigen Lösung der Krystalle Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhielt ich nach einigem Stehen einen Niederschlag von gelbrothen Schüppchen, die nach dem Trocknen als mennigrothes Pulver erschienen. Sämmtliche physikalischen, wie chemischen Eigenschaften des Kalisalzes, und der durch Salz- oder Schwefelsäure abgeschiedenen Säure stimmen völlig mit der Chloranilsäure und dem chloranilsauren Kali Erdmann's überein. Nahm ich jedoch zu concentrirte Kalilauge oder erhitzte ich zu stark, wie ich es im Anfange that, so bekam ich keine Krystalle, sondern nur einen amorphen Bodensatz; auch liess sich dann durch Säuren kein krystallinischer Niederschlag erzielen. Nachdem ich jedoch die Cautelen kannte, misslang mir nie wieder der Versuch, selbst wenn ich unreines Chloranil nahm.

Dieses Verhalten zu Aetzkali, so wie das zu Ammoniak, welches ich gleich anführen werde, vergewisserten mich, dass ich es nur mit Chloranil zu thun hätte.

Löste ich einen Theil meines Präparates unter Erwärmen in wässerigem Ammoniak, was leicht und ohne Gasentwickelung geschah, so stellte die Lösung eine braunrothe Flüssigkeit dar, aus welcher sich beim Erkalten kleine, unansehnliche, unter dem Mikroskop aber deut-

liche, braune Nadeln absetzen. Diese Krystalle, welche nichts Anderes als Chloranilammoniak (*Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. XXII. S. 288*) waren, lösten sich in Wasser wieder mit purpurrother Farbe auf. Zu dieser Lösung, so wie auch zu der Mutterlauge von den Chloranilammonkrystallen setzte ich sodann nach und nach verdünnte Schwefelsäure, wobei ich aber die Gefässe vorsichtig mit kaltem Wasser abkühlte. Nach einigem Stehen erhielt ich Kryställchen von Chloranilam, die tief schwarz waren, und die ich durch Umkrystallisiren reinigte.

Diese letzteren Eigenschaften waren nun der evidenteste Beweis dafür, dass ich Chloranil vor mir hatte, welches aus Phenylsäure entsteht, und welches Erdmann zuerst aus Indigo dargestellt hat. Denn das von von Gorup-Besanez bereitete Hexachlorxylon dürfte diese krystallinischen Verbindungen nicht liefern, sondern nur harzige, amorphe Massen. Berücksichtigt man aber die Vorsichtsmassregeln, welche man zur Darstellung dieser Verbindungen anwenden muss, so wird man einsehen, dass das fragliche Hexachlorxylon doch weiter nichts als unreines Chloranil gewesen sein kann und in Folge dessen die Reactionen nicht so deutlich geben konnte. Jedenfalls hat auch von Gorup-Besanez beim Kalisalz zu concentrirte Kalilauge und zu hohe Temperaturen angewandt, denn er erwähnt nichts davon, dass er verdünnte Lauge benutzt habe (*Annal. d. Chem. LXXXVI. S. 239*). Zu der Lösung in Kalilauge setzte er dann gleich Säure zu, und in Folge dessen bekam er nur einen amorphen harzigen Niederschlag. Ich habe zu wiederholten Malen jene Versuche angestellt, aber stets gefunden, dass man nur aus der Lösung der reinen Krystalle von chloranilsaurem Kali die Chloranilsäure abscheiden kann, nie aber aus Mutterlaugen. Ueber die Einwirkung von Ammoniak äussert sich von Gorup-Besanez nur ganz kurz, indem er sagt: „Ammoniak verhält sich ganz ähnlich (NB wie Kali)."

Dass er mit Ammoniak keine Krystalle erhalten hat,

glaube ich auch noch eher, da zu der Darstellung von Chloranilammon und Chloranilam noch grössere Vorsicht und auch ganz reine Präparate nöthig sind.

Zum Schluss meiner Untersuchungen stellte ich noch eine Chlorbestimmung an, denn diese war ja in vorliegendem Falle, da beide Körper, Chloranil und Hexachlorxylon schon analysirt waren, vollständig massgebend. War mein Präparat, wie ich vermuthe, Chloranil $C^{12}Cl^4O^4$, so musste der Chlorgehalt berechnet 57,72 Proc. betragen, wäre es aber Hexachlorxylon $C^{26}Cl^6H^6O^6$, so dürfte es nur 50,35 Proc. Chlor enthalten. Ich nahm deshalb 0,531 Grm. Substanz, die ich vorher so lange unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure hatte stehen lassen, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, und verbrannte sie mit Aetzkalk.

Die verbrannte Substanz in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab 1,22 Grm. Chlorsilber, welches 0,302 Grm. oder 56,87 Proc. Chlor entspricht. Dies war also der sicherste Beweis dafür, dass meine Substanz nur Chloranil sein konnte, denn die unbedeutende Chlorprocentdifferez desselben mit dem Chloranil beruht jedenfalls nur darauf, dass ich mein Chloranil nicht sublimirt hatte, wobei stets noch ein wenig Kohlenstoff zurückbleibt.

Ist aber das Endproduct, welches aus dem Holztheerkreosot bei der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entsteht, Chloranil, so ist hierdurch auch der beste Beweis geliefert, dass alles Kreosot nur eine mehr oder minder unreine Phenylsäure ist, da diese durch obige Behandlung Chloranil liefert. Dass von Gorup-Besanez kein Chloranil erhalten hat, kann er noch nicht als Gegenbeweis aufführen, denn es liegt hier die Vermuthung zu nahe, dass er jedenfalls die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali nicht lange genug fortgesetzt hat und er so nur ein Gemisch von Chloranil und Bi- oder Trichlorcarbolsäure, oder möglicherweise von Chloranil mit Bichlorchinon erhalten hat. Hieraus erklärt

sich dann auch der etwas geringere Chlorgehalt, und der niedrigere Sublimationspunct seines Präparates gegenüber dem des Chloranils, während sonst die äusseren Eigenschaften ungemein viel Aehnlichkeit zeigten. Eben so erklärt sich auch daraus der Wasserstoffgehalt, da letztere Körper eben wasserstoffhaltig sind. Jene kleinen Fehler haben es jedenfalls veranlasst, dass von Gorup-Besanez keine krystallinischen Kali- und Ammoniakverbindungen mit seinem Präparate erhalten konnte, wie ich schon oben erwähnt habe.

Wie nun auch diese meine Versuche ausgefallen sein mögen, so liefern sie doch wohl einen Beweis dafür, dass die Namen Kreosot und Hexachlorxylon aus der Reihe der chemischen Körper gestrichen werden müssen, wenn sie auch nicht verhindern sollen, den im Handel vorkommenden Artikel unter der Bezeichnung Kreosot fortbestehen zu lassen. Für den Chemiker ist jedoch das sogenannte Kreosot nichts Anderes als Phenylsäure, die noch nicht ganz rein, und insbesondere in Folge eines kleinen Wassergehaltes im flüssigen Zustande sich befindet *).

Ueber einen neuen rothen Farbstoff aus der Faulbaumrinde.

Vor zwölf Jahren machte Professor Buchner der k. Akademie eine Mittheilung **) über einen von ihm in der Rinde von *Rhamnus Frangula* entdeckten gelben und flüchtigen Farbstoff, den er *Ramnoxanthin* genannt habe. Er wurde auf diesen Farbstoff aufmerksam gemacht durch seine Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zu verflüchtigen. Weisses Papier, worin die genannte Rinde eingewickelt ist, färbt sich mit

*) Die Untersuchungen von H. Hlasiwetz über Buchentheer-Kreosot, Ann. d. Ch. u. Pharm. 1858, Bd. CVI. S. 339—385, haben aber ergeben, dass daraus ein Körper $C^{16}H^{10}O^4$, das Kreosol, abscheidbar ist. D. Red.

**) Bulletin der k. bayer. Akademie der Wissenschaften. 1853, No. 25.

der Zeit deutlich gelb und die innere Fläche der Rinde (Wurzelrinde) bedeckt sich mit einer Menge prächtiger, goldgelber und seidenartig glänzender Kryställchen, die man besonders gut mit dem Vergrösserungsglase wahrnehmen kann.

Trotz dieser Flüchtigkeit des Rhamnoxanthins ist es doch nicht gelungen, eine zum näheren Studium genügende Menge desselben im sublimirten Zustande darzustellen. In grösserer Menge und zwar in Form eines gelben Pulvers kann man den Farbstoff erhalten durch Verdampfen des alkoholischen oder ätherischen Auszuges aus der Faulbaumrinde und weitere Reinigung des aus den concentrirten Auszügen sich ausscheidenden Rhamnoxanthins. Da ihm aber diese Darstellungsweise auf nassem Wege keine Gewähr für die vollkommene Reinheit des Farbstoffes darzubieten schien, so kehrte er wieder zum Versuche der Sublimation zurück. Auf nassem Wege dargestelltes Rhamnoxanthin wurde, mit Quarzsand gemengt, in einem mit einer mattgeschliffenen Glasplatte bedeckten Glase auf einen geheizten Ofen gestellt und dort während der Wintermonate sich selbst überlassen. Zuerst sublimirten langsam und in geringer Menge goldgelbe Krystallblättchen von Rhamnoxanthin, aber später erschienen anstatt dieser gelbrothe oder morgenrothe, ein lockeres Sublimat bildende nadelförmige Prismen des neuen Farbstoffes.

Dieser gelbrothe Farbstoff, dessen Bildung er schon in seiner früheren Mittheilung angedeutet hat, ist offenbar ein Product der Zersetzung des Rhamnoxanthins unter dem Einflusse der Wärme. Er zeigt in seinem Aussehen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin (Krapproth), dass er davon kaum unterschieden werden kann *). Dass er aber mit diesem nicht identisch ist, beweist schon seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und die Eigenschaft dieser Lösung, auf Zusatz von Alkalien

*) Auch mit dem Nucin, dem sublimirbaren rothgelben Farbstoff der Wallnussschalen, besitzt er grosse Aehnlichkeit.

intensiv kirschroth oder johannisbeerroth gefärbt zu werden, während die Auflösung des Alizarins dadurch bekanntlich eine purpurrothe, bei reflectirtem Lichte violett erscheinende Färbung annimmt.

Buchner hofft bald Näheres über die Eigenschaften dieses Farbstoffes berichten zu können.

Zum Nachweis des Morphiums;

von

A. Fröhde.

Die Reactionen des Morphiums scheinen zu beweisen, dass hierbei das Morphium sich oxydirt, während die die Oxydation bewirkende Substanz reducirt wird. Es geht dies namentlich aus der Reaction der Jodsäure auf Morphium hervor, welche bekanntlich zu Jod reducirt wird, durch dessen Nachweis mittelst Amylum die Base constatirt werden kann. Es steht daher zu erwarten, dass noch andere oxydirende und zugleich der Reduction fähige Mittel ausser Salpetersäure, Manganhyperoxyd und Chromsäure mit Morphium Reactionen geben werden.

Dies ist auch der Fall und namentlich giebt die Molybdänsäure eine sehr empfindliche und wohlcharakterisirte Reaction auf Morphium.

Man kann hierbei das Morphium in schwefelsaurer Lösung oder in fester Form anwenden.

Löst man Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure und tröpfelt diese Lösung zu geringen Mengen von Morphium, das an Essigsäure, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden oder auch ungebunden sein kann, so entsteht eine prächtige violette Färbung, welche später in Blau, dann in Schmutziggrün übergeht; zuletzt wird die Lösung beinahe farblos. Dies gilt von den kleinsten Spuren von Morphium und man kann so kaum bemerkbare Stäubchen der Base entdecken,

indem an der Stelle, wo solche liegen, durch Zusatz eines Tropfens molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure eine schön violette Färbung entsteht. Bei deutlicheren Mengen von Morphium, namentlich bei der salzsauren Verbindung, geht die violette Farbe in Schwarzgrün oder Olivengrün, an einzelnen Stellen in ein schönes Grasgrün über. Besonders erhält man die verschiedenen Farben, wenn man die Schwefelsäure allmälig auf die einzelnen Morphiumstückchen fliessen lässt oder auch festes molybdänsaures Natron und Morphium mit concentrirter Schwefelsäure tropfenweise begiesst.

Die molybdänsäurehaltige Schwefelsäure erhält man, indem man molybdänsaures Natron in concentrirter Schwefelsäure löst. Die Lösung darf weder zu viel Molybdänsäure noch zu wenig enthalten; im ersteren Falle geht die violette Färbung sehr schnell in die blaue über, im letzteren verliert die Reaction an Empfindlichkeit. Es genügen circa 5 Milligrm. molybdänsaures Natron auf das Cubikcentimeter Schwefelsäure.

Löst man Morphium in Schwefelsäure und bringt auf 1 Tropfen dieser Lösung 1 Tropfen molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure, so entsteht eine violettrothe Färbung in kurzer Zeit. 4 Milligrm. essigsaures Morphium wurden in 1 C.C. Schwefelsäure gelöst; von dieser Lösung gaben Tropfen, mit eben so viel molybdänhaltiger Schwefelsäure zusammengebracht, deutliche Reactionen.

Bringt man die schwefelsaure Lösung des Morphiums auf feste salpetersaure Salze, so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das salpetersaure Salz. Es zeigen diese Zone besonders deutlich Kali-, Natron-, Silber-, Quecksilber-Salpeter, aber auch salpetersaurer Baryt, Strontian, salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak u. s. w. Diese Reaction ist nicht ganz so empfindlich, wie jene mit Molybdänsäure auf Morphium in fester Form. Bringt man zu der Lösung von salpetersaurem Kali, Natron, Silber, Quecksilberoxydul oder Oxyd von der Lösung des Mor-

phiums in Schwefelsäure, so entstehen je nach der Concentration violettrothe, braunrothe oder braungelbe Färbungen. Nimmt man von jedem der beiden Reagentien immer nur Tropfen, so kann man mit einer geringen Menge Morphium sehr viele Reactionen ausführen. Ferridcyankalium und Nitroprussidnatrium geben ebenfalls, fest oder gelöst, violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen.

Ebenso erhält man auch mit Zinnoxyd, das mit einer Lösung von Morphium in Schwefelsäure betupft wird, eine violettrothe Zone. Es wird diese Reaction nicht etwa durch einen Gehalt des Zinnoxyds an salpetersaurem Ammoniak hervorgerufen, denn auch geglühtes Zinnoxyd bewirkt dieselbe Erscheinung.

Die übrigen Basen in dieser Weise und namentlich mit Molybdänsäure zu prüfen, behalte ich mir so lange vor, bis ich im Besitz sämmtlicher Basen bin.

Ueber eine volumetrische Bestimmung des Chinins in Arzneien;

von

Dr. X. Landerer.

Das für den Orient so hochwichtige Heilmittel, das Chinin, wird je nach Umständen in Pulver- oder Pillenform, so wie auch in Auflösung und in Latwergen-Form verordnet, und im Fall dasselbe äusserlich angewendet werden soll, in Salbenform. Dass das Quantum des Chinins, welches in der Arznei enthalten sein soll, einzig und allein von der Redlichkeit und Gewissenhaftigkeit des Apothekers abhängt, ist begreiflich. Es kommen sehr viele Fälle vor, wo es sich darum handelt, die Quantität des in einer Arznei enthaltenen Chinins zu bestimmen, eine Untersuchung, die in der Praxis mit nicht wenigen Schwierigkeiten verbunden ist. Der Zweck gegenwärti-

ger Zeilen ist nun der, auf die für Griechenland höchst wichtige Frage: Wie und auf welche Weise lässt sich das Quantum Chinin in den verschiedenen Arzneiformeln bestimmen? die allgemeine Aufmerksamkeit zu lenken. Vom theoretischen Standpuncte aus betrachtet, sollte man glauben, dass solches nicht schwer sei; jedoch in der Wirklichkeit verhält es sich anders. Hat man es mit einer Auflösung des Chinins zu thun, so lässt sich das in einer Säure aufgelöste Chinin mittelst Ammoniak oder Tannin aus derselben fällen und volumetrisch bestimmen. Nehmen wir jedoch den Fall einer Bestimmung des Chinins in Pillen und Pulvern und aus Electuarien mit Extracten, Eisensalzen, *Chinapulver* u. s. w. Wie lässt sich aus solchen dasselbe ausziehen und die Menge bestimmen? Ich habe über diesen wichtigen Gegenstand viele Untersuchungen angestellt, jedoch gefunden, dass die quantitative Bestimmung des Chinins mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, die sich in der Praxis zeigen. Eben so schwierig ist es in *Clysmata*, die z. B. mit *Vitell. Ovi* bereitet werden, und in Salben zu ermitteln. Zum Wohle der Menschheit wird um Berücksichtigung dieser wichtigen Angelegenheit gebeten.

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient;

von

Demselben.

Die *Splenitis chronica* in Folge von vernachlässigten Wechselfiebern ist eine Krankheit, an der Tausende von Menschen Jahre lang leiden und wogegen alle Medicamente nutzlos angewendet werden. Das Volk nennt diese Krankheit *Splina*. Um dieselbe zu heben, nehmen die Landleute zu folgendem Heilmittel ihre Zuflucht. Es werden Hühnereier in Citronensaft oder zur Zeit der Weintrauben in den Saft der unreifen Trauben, den man

im Oriente *Aguridas* nennt (von ἄγουρον, unreif) gelegt und so lange darin liegen gelassen, bis sich die *Testa ovi* vollkommen aufgelöst hat. Diese Lösung, welche natürlich *Citras Calcariae* oder *Malas Tart. Calcariae* enthält, wird vom Patienten sehr häufig getrunken und soll sehr gute Wirkungen bei dieser Krankheit besitzen.

Die *Testae Struthionis* finden sich auf allen orientalischen Bazars in Alexandrien, Kairo, Konstantinopel, und auch in Griechenland. Diesen Eierschalen werden Heilkräfte zugeschrieben gegen *Blenorrhoea urethrae* und sie werden im feingepulverten Zustande in grossen Dosen genommen. Zu gleicher Zeit muss der Patient *Asymoneron* im verdünnten Zustande trinken, worunter sehr verdünnte Salpetersäure zu verstehen ist, ein Wort, das aus *Asymi*, Silber, und *Neron*, Wasser, zusammengesetzt ist, mithin Silberwasser, weil es Silber aufzulösen im Stande ist.

Notiz zu Verfälschungen.

Der Trieb, Alles zu verfälschen, nimmt in Griechenland immer mehr überhand, kein Kunst-, kein Naturproduct existirt, ohne verfälscht zu sein. Als Beitrag zu einer früheren Notiz führe ich noch Folgendes an: Für eine Kirche wurden Kerzen aus reinem Wachs bestellt. Da die abgegebenen Kerzen sehr rauchten und qualmten, so wurde diese Sache der Polizei angezeigt und eine Untersuchung der verdächtigen Kerzen angeordnet. Es fand sich, dass alle diese Kerzen aus Paraffin mit vegetabilischem Wachs bestanden. Der Wachshändler und Kerzengiesser wurde zu einer Geldstrafe verurtheilt.

Dr. X. Landerer.

Ueber die Zusammensetzung der Manganerze und das specifische Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt;

von

C. Rammelsberg *).

Der Grund, weshalb das natürliche Manganoxyd, der Braunit, nicht die Form des Eisenoxyds (Eisenglanzes), und das natürliche Manganoxydoxydul, der Hausmannit, nicht die des Eisenoxydoxyduls (Magneteisens) hat, wird entweder in der Heteromorphie der Oxyde oder in ihrer Constitution gesucht, insofern

der Braunit $= MnO, MnO^2$

der Hausmannit $= 2\,MnO, MnO^2$

gedacht wird. Hermann hat diese letztere Ansicht vertheidigt und G. Rose hat ihr kürzlich ebenfalls den Vorzug gegeben **). Das Verhalten des Braunits und des Hausmannits gegen Salpetersäure ist ganz gleich dem des künstlich dargestellten Manganoxyds und Oxydoxyduls; alle diese Körper zerlegen sich in Manganoxydul, welches sich auflöst, und in Manganhyperoxyd, welches zurückbleibt. Es ist aber einleuchtend, dass hierin kein Beweis für die Constitution beider Oxyde liegt, da das (künstliche) Manganoxyd sich direct mit Säuren (z. B. Schwefelsäure) zu Salzen verbindet.

Ob Braunit und Hausmannit Verbindungen von Oxydul und Hyperoxyd sind, wird sich factisch entscheiden lassen, sobald der eine oder der andere Bestandtheil theilweise durch einen isomorphen Körper vertreten wird, weil es dann nur einer genauen Bestimmung der relativen Mengen von Mangan und Sauerstoff in der Verbindung bedarf, um die Hypothese zu prüfen.

Das reine Manganoxyd †) besteht, wenn man will, aus:

*) Im Separatabdruck aus Poggend. Annal. 1865. Bd. 124. No. 4. vom Herrn Verfasser eingesandt. B.

**) Poggend. Annal. Bd. 121. S. 318.

†) Das Atomgewicht des Mangans ist hier = 27 genommen, obwohl es von Vielen = 27,5 gesetzt wird.

Manganoxydul	89,74	= 20,52	Sauerstoff
Sauerstoff.....	10,26		
	100		

oder aus

Manganoxydul	44,87	= 10,26	„
Manganhyperoxyd	55,13	= 20,52	„
	100.		

In ihm ist der Sauerstoff des Manganoxyduls genau doppelt so gross, als der übrige Sauerstoff, welchen man bei der Analyse in verschiedener Art, z. B. durch sein Aequivalent Chlor bestimmt.

Angenommen nun, der Braunit sei = MnO, MnO^2 und ein Theil des MnO sei durch 4,87 Proc. Baryt ersetzt, so besteht er aus

		Sauerstoff	
Baryt	4,87	0,50	9,98
Manganoxydul.....	41,47	9,48	
Manganhyperoxyd..	53,66		19,96

Da 53,66 MnO^2 = 43,68 MnO sind, welche 9,98 Sauerstoff enthalten, und 9,48 + 9,98 = 19,46, so verhält sich der Sauerstoff des Manganoxyduls zu dem übrigen = 19,46 : 9,98 = 1,95 : 1 = 2 : 1,03 statt = 2 : 1.

Oder der Braunit enthalte 7,22 Proc. Kieselsäure, welche Manganhyperoxyd vertritt, so wird er bestehen aus:

		Sauerstoff	
Manganoxydul.....	46,27		10,58
Manganhyperoxyd..	46,51	17,31	21,16
Kieselsäure.....	7,22	3,85	

Da 46,51 MnO^2 = 37,86 MnO sind, welche 8,65 Sauerstoff enthalten, und 10,58 + 8,65 = 19,23, so verhält sich der Sauerstoff des Manganoxyduls zu dem übrigen = 19,23 : 8,65 = 2,22 : 1 statt = 2 : 1.

Wären Baryt oder Kieselsäure blosse Beimengungen, so könnten sie das Verhältniss 2 : 1 nicht ändern.

Ganz ähnlich würde es beim Hausmannit sein, bei welchem, wenn er lediglich MnO, Mn^2O^3 = 2 MnO, MnO^2

$= 3\,MnO + O$ wäre, jenes Verhältniss $= 3:1$ sein und durch ein anderes RO^3 oder RO^2 in ähnlicher Weise geändert werden würde.

Nun ist es allerdings eine Thatsache, dass im Braunit und Hausmannit häufig Baryt gefunden wird, im ersteren, wie wir weiterhin sehen werden, auch Kieselsäure, und es bedarf daher nur einer genauen Untersuchung, ob hierbei die normalen Sauerstoffverhältnisse nicht obwalten. Im Psilomelan treffen wir allerdings oft viel Baryt oder Kali, selbst andere Monoxyde, auch häufig Wasser und es giebt die amorphe Beschaffenheit dieses Minerals keine Gewähr für seine constante Mischung, wenn auch zugegeben werden muss, dass jene Basen sich in chemischer Verbindung mit irgend einem Oxyde des Mangans befinden.

Im Nachfolgenden habe ich einige Versuche über die Zusammensetzung der Manganerze beschrieben, welche dazu dienen sollten, die Frage über die Constitution zu entscheiden.

I. Braunit.

Braunit von Elgersburg bei Ilmenau. Von ihm ist nur eine Analyse, nämlich von Turner, bekannt*).

Nach Turner hinterlässt er beim Auflösen nur Spuren einer kieseligen Substanz. Er bestimmte den kleinen Gehalt an Wasser und an Baryt und glühte eine Probe in Wasserstoffgas, wonach der Braunit enthält:

Manganoxydul	86,95	=	19,88 Sauerstoff
Sauerstoff....	9,85		
Baryt.....	2,25	=	0,235 „
Wasser.....	0,95		
	100.		

Hier ist der Sauerstoff des Manganoxyduls und der Rest $= 2{,}018 : 1 = 2 : 0{,}99$.

Wie man hieraus sieht, widerspricht Turner's Ana-

*) Poggend. Annal. Bd. 14. S. 221.

lyse der Vorstellung, der Baryt sei ein Vertreter des mit Manganhyperoxyd verbundenen Manganoxyduls.

Wenn man annimmt, dass die 0,95 Wasser mit 8,22 Manganoxyd zu 9,17 Manganit verbunden seien, so bleiben für den Braunit

Manganoxydul	79,59	= 18,19 Sauerstoff
Sauerstoff....	8,99	
Baryt.....	2,25	

Dann ist obiges Sauerstoffverhältniss = 2,023 : 1, mithin der Hypothese noch weniger günstig.

Ich habe den Braunit von demselben Fundorte untersucht, kleine Krystalle, auf einer krystallinisch körnigen Masse aufgewachsen, und war sehr erstaunt, zu sehen, dass selbst die reinsten Krystalle beim Auflösen flockige oder gelatinöse Kieselsäure hinterlassen, von der sich auch etwas in der Flüssigkeit aufgelöst befindet, und durch Abdampfen derselben zur Trockne und Wiederauflösen in saurem Wasser erhalten wird. Auch Baryt fand sich immer, jedoch weniger als Turner angiebt.

Die Quantitäten beider waren:

	Kieselsäure	Baryt
in ausgesuchten Krystallen...	7,44	0,23
	8,51	0,25
in der ganzen Masse.....	7,71	0,54
	8,55	
	8,61	

Im scharf getrockneten Zustande verliert dieser Braunit beim Glühen noch ein wenig Wasser. Ausser Baryt und Kalk enthält er keine anderweitige fremde Basen.

Die Zusammensetzung wurde in folgender Art bestimmt:

1. Ein Theil wurde bei 150° bis 180° getrocknet, wobei 0,15 Proc. hygroskopisches Wasser fortgingen.

2. Ein anderer wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Kieselsäure durch Abdampfen etc. geschieden, aus dem Filtrat der Baryt gefällt, dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Essigsäure sauer gemacht

und mit Chlor gesättigt. Nachdem Ammoniak in schwachem Ueberschuss hinzugefügt worden, wurde das Ganze gekocht und aus dem manganfreien Filtrat der Kalk gefällt.

3. Ein Theil des (getrockneten) Pulvers verlor beim Glühen 2,91 Procent.

4. Ein anderer wurde in einem Platinrohr im Wasserstoffstrome stark geglüht. Zwei Versuche gaben übereinstimmend 9,22 Procent Verlust. Der Rückstand war schön grün, hielt sich unverändert an der Luft und entwickelte kein Chlor mit Chlorwasserstoffsäure, so dass alles Mangan zu Oxydul reducirt sein musste.

5. Die Sauerstoffbestimmung erfolgte ausserdem durch die volumetrische Jodprobe, welche 8,08 Proc. ergab.

Der Mangangehalt ergiebt sich am genauesten aus der Differenz.

Den Versuchen zufolge enthalten 100 Theile getrockneten Minerals:

		Sauerstoff	
Manganoxydul...	80,94	= 18,50	
Sauerstoff.....	8,08		
Kalk.....	0,91	0,26	0,30
Baryt.....	0,44	0,04	
Kieselsäure	8,63		4,60
Wasser.....	1,00		
	100.		

Da $\frac{18,5}{2}$ = 9,25 sind, so fehlt es an Sauerstoff, wenn die Kieselsäure etc. neben reinem Manganoxyd vorhanden wären. Die volumetrischen Sauerstoffproben, welche ich zu verschiedenen Zeiten mit diesem Braunit gemacht habe, ergaben wohl mitunter etwas grössere Zahlen, doch höchstens 8,5 Proc., also noch immer $^3/_4$ Proc. zu wenig, und ich lege dem fast um $^1/_2$ Proc. kleineren Werthe von 8,08 einen höheren Grad von Genauigkeit bei. Auch kann man die scheinbare Uebereinstimmung von 9,25 Proc. und den Resultaten des Glühens in Wasserstoff (9,22) nicht als beweisend ansehen, weil der Braunit beim Glü-

hen etwas Wasser verliert, dessen Menge in der letzten Zahl enthalten ist.

Da nun der Sauerstoff des Manganoxyduls und der ausserdem vorhandene sich = 18,5 : 8,08 = 2,3 : 1 = 2 : 0,87 verhalten, so erscheint es allerdings annehmbar, ihn als

$$\left.\begin{matrix}MnO\\CaO\\BaO\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}MnO^2\\SiO^2\end{matrix}\right.$$

zu betrachten, in welchem Falle er enthalten müsste:

		Sauerstoff	
Kalk	0,91	0,3	10,55
Baryt	0,44		
Manganoxydul	44,84	10,25	
Manganhyperoxyd	44,35	16,5	21,1
Kieselsäure	8,63	4,6	
Wasser	1,00		
	100,17.		

$\frac{16,5}{2}$ = 8,25 Proc. Sauerstoff fällt innerhalb der für dieses Element gefundenen Zahlen, so dass die Annahme dieser Constitution des Braunits allerdings durch die Versuche nicht widerlegt wird.

Dennoch glaube ich die Hypothese, das Manganoxyd des Braunits sei $MnO + MnO^2$, verwerfen zu müssen und den Kieselsäure- und Basengehalt dieses Minerals in einer andern Weise erklären zu können, welche den theoretischen Ansichten über die chemische Constitution besser entspricht und in Analogien ihre Stütze findet. Ehe ich indessen dazu übergehe, will ich bemerken, dass der Manganit, der seine Entstehung sicher solchen Gewässern verdankt, welche das Oxydulcarbonat mittelst freier Kohlensäure aufgelöst enthielten und mit der Luft in Berührung kamen, der Analogie gemäss ebenfalls aus Oxydulhydrat und Hyperoxydhydrat bestehen müsse, wogegen seine Isomorphie mit dem Göthit und Diaspor ganz entschieden spricht.

Es erscheint weit natürlicher, in dem Braunit eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxydulbisilicat anzunehmen, welchem die kleinen Mengen Kalk und Baryt zugehören. Die Formeln beider Körper:

$$Mn^2O^3 \text{ und } MnO + SiO^2,$$

drücken zwar eine ganz verschiedene Constitution aus, allein beide enthalten genau dieselbe relative und absolute Zahl von Atomen, von Radicalen und Sauerstoff,

$$\left.\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right. \text{ und } \left.\begin{matrix}Mn\\Si\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.$$

und es ist nur die gewöhnliche dualistische Ansicht von der Constitution der Sauerstoffsalze, welche diejenige beider Körper so verschieden erscheinen lässt. Auch dürfte die analoge Stellung von Mangan und Silicium eine ganz natürliche sein, da schon in der zuvor erwähnten Hypothese die Isomorphie von MnO^2 und SiO^2 vorausgesetzt wurde, hier aber nur darauf hinzuweisen ist, wie das regulär krystallisirende Silicium als isomorph mit den elektropositiven Metallen, also auch mit dem Mangan, betrachtet werden muss. Bei einer andern Gelegenheit *) habe ich zu zeigen gesucht, dass die Isomorphie des Siliciums (Kohlenstoffs) und des Eisens die genügendste Erklärung der Constitution der verschiedenen Arten Roheisen etc. abgiebt; der vorliegende Fall schliesst sich der dort gegebenen Deutung um so mehr an, als Mangan im Roheisen ein fast nie fehlender Bestandtheil ist. Wenn man die Analyse des Braunits in dieser Weise berechnet, so hat man:

			Sauerstoff
Kieselsäure.....	8,63		4,6
Manganoxydul..	8,75	2,0	
Kalk.....	0,91	0,3	2,3
Baryt.....	0,44		
Manganoxydul..	72,19		16,5
Sauerstoff.....	8,08		
Wasser.....	1,00		
	100.		

*) Monatsbericht der Akad. der Wiss. zu Berlin, 1863, S. 188.

Der berechnete Sauerstoffgehalt ist genau so gross wie bei der früheren Annahme.

Der Braunit ist mithin eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxydulsilicat und der im vorliegenden Fall untersuchte würde durch

$$MnO, SiO^2 + 3Mn^2O^3 = \left.\begin{matrix} {}^7/_8\,Mn \\ {}^1/_8\,Si \end{matrix}\right\}^2 O^3$$

zu bezeichnen sein, insofern er dann enthalten müsste:

	Kieselsäure.....	10,03
	Manganoxydul.....	81,94
	Sauerstoff.....	8,03
		100
oder	Kieselsäure.....	10,03
	Manganoxydul.....	11,70
	Manganoxyd.....	78,27
		100.

Wenn man den Gehalt an Kieselsäure und an Manganoxyden in dieser Art erklärt, so tritt der Braunit in dieselbe Beziehung zum Manganoxyd, wie das Titaneisen zum Eisenglanz, denn es ist, wie ich glaube, durch meine Untersuchungen der verschiedenen Titaneisen die Ansicht Mosander's bestätigt worden, dass man es hier meistens mit

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ MgO \end{matrix}\right\} TiO^2 + n\,Fe^2O^3 = \left.\begin{matrix} Fe \\ Ti \\ Mg \end{matrix}\right\}^2 O^3$$

zu thun hat, die Titansäure hier also dieselbe Rolle spielt, wie die Kieselsäure im Braunit. Hier fand aber die Isomorphie ihre directe Bestätigung durch das Vorkommen von Titaneisen, welches kein Eisenoxyd enthält und dennoch die Form des Eisenglanzes hat, also

$$FeO, TiO^2 = \left.\begin{matrix} {}^1/_2\,Fe \\ {}^1/_2\,Ti \end{matrix}\right\}^2 O^3 \text{ (Crichtonit, Kibdelophan)}$$

oder

$$FeO, TiO^2 + MgO, TiO^2,$$

$$= \left.\begin{matrix} {}^1/_4\,Fe \\ {}^1/_2\,Ti \\ {}^1/_4\,Mg \end{matrix}\right\}^2 O^3 \text{ (T. von Laytons Farm)}$$

ist.

Braunit von St. Marcel in Piemont. Durch Haidinger und Descloizeaux ist die Krystallform dieses Minerals als die des Braunits bestimmt worden, nachdem man es früher als Marcelin oder Heteroklin für ein Manganoxydsilicat gehalten hatte.

Damour's Analyse beweist, dass das Mineral von St. Marcel ganz so zusammengesetzt ist, wie der Braunit aus Thüringen, nur ist ein Theil Mangan durch Eisen ersetzt. Es enthält nämlich 52,94 Mangan und 8,04 Eisen, welche sich folgendermassen vertheilen:

			Sauerstoff
Kieselsäure	10,24		5,46
Manganoxydul	8,79	2,01	2,73
Eisenoxydul....	1,30	0,29	
Kalk.....	1,14	0,33	
Magnesia.....	0,26	0,10	
Manganoxyd...	66,68	20,52	
Eisenoxyd.....	10,04	3,01	
	98,45		

$\frac{20,52}{3}$ sind = 6,84, während 7,2 Sauerstoff gefunden sind. Das Ganze ist

$$\left.\begin{matrix}MnO\\FeO\\CaO\\MgO\end{matrix}\right\} SiO^2 + 3\left\{\begin{matrix}Mn^2O^3\\Fe^2O^3\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Mn\\Fe\\Si\end{matrix}\right\}^2 O^3$$

II. Hausmannit.

Die reine Verbindung Mn^3O^4 besteht entweder aus

Manganoxydul	92,92 = 21,24 Sauerstoff
Sauerstoff....	7,08
	100

oder, gemäss der Formel $2MnO, MnO^2$ aus

Manganoxydul....	61,95
Manganhyperoxyd	38,05
	100.

Hausmannit von Ilfeld. Von einem solchen rührt Turner's Analyse her, welche gegeben hatte

Sauerstoff	0,215		
Manganoxydoxydul	98,902	=	Sauerstoff 7,002, Manganoxydul 91,900
Baryt	0,111		
Kieselsäure	0,337		
Wasser	0,435		
	100.		

Hier kommen also auf 92,92 Manganoxydul 7,297 Sauerstoff, 0,217 mehr als im Oxydoxydul, oder das Verhältniss des Sauerstoffs im Oxydul zu jenem ist = 21,24 : 7,297 = 2,91 : 1 statt 3 : 1. Dennoch wäre es zwecklos, die Analyse nach der Formel $2\,RO, RO^2$ zu berechnen, da die Mengen von Baryt und Kieselsäure zu gering sind und der Wassergehalt auf eine Beimischung von Manganit hindeutet.

Hausmannit von Ilmenau. Von dieser Abänderung habe ich schon früher eine Untersuchung mitgetheilt*). Kürzlich habe ich dieselbe an reinen Krystallen wiederholt, aber auch hierbei haben sich nur sehr kleine Mengen anderweitiger Bestandtheile ergeben.

Kieselsäure	Baryt
0,19 Proc.	0,15 Proc.
0,91 „	0,60 „
0,60 „	0,14 „

Der Glühverlust betrug etwa 0,5 Proc.; als aber das Pulver zuvor bei 130° getrocknet worden, blieb sein Gewicht beim Glühen dasselbe.

Die volumetrische Sauerstoffbestimmung gab 7,10 Procent, fast genau mit der Rechnung stimmend, so dass auch diese Abänderung die Frage über die Constitution nicht entscheidet.

Hausmannit von Filipstad in Wärmland. Dieses neue Vorkommen hat G. Rose zuerst beschrieben**);

*) Handbuch der Mineralchemie, S. 178.
**) a. a. O.

die ganze Masse besteht aus kleinen Krystallen, welche in Kalkspath eingewachsen sind. Entfernt man diesen durch Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure, so sieht man, dass ein wenig gediegen Kupfer und eine glimmer- oder talkähnliche Substanz beigemengt sind. Es sind Combinationen des Hauptoctaëders 0 und des dreifach stumpferen $\frac{0}{3}$. An jenem fand ich den Winkel in den Endkanten $106^0\ 12'$, in den Seitenkanten $117^0\ 6'$.

Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure bleibt ein kleiner Rückstand in Form weisser Blättchen, in einem Versuche 1,61 Proc., in einem zweiten 0,48 Proc.

Der Sauerstoffgehalt war:

6,96 Proc., volumetrisch bestimmt,
6,94 „ in Form von Kohlensäure aus Oxalsäure bestimmt

Mittel 6,95 Proc.

Der Barytgehalt war = 0,10 und 0,16 Proc.

Sauerstoff.....	6,95	
Manganoxydul	92,12 *)	= 21,056 Sauerstoff
Baryt.....	0,13	
Kalk.....	0,14	
Magnesia.....	0,41	
Wasser.....	0,34	
	100,09	

nach Abzug des Rückstandes, dem wahrscheinlich auch Magnesia und Wasser angehören. Da $\frac{21,05}{3} = 7,01$, so sind 0,06 Proc. Sauerstoff weniger gefunden, als die Rechnung verlangt.

Also ist auch bei diesem Hausmannit die Menge der übrigen Bestandtheile zu gering, um die Frage zu Gunsten der Formel $2\,MnO, MnO^2$ entscheiden zu helfen.

Anhangsweise mögen hier einige Versuche mit Manganit und Pyrolusit Platz finden.

*) Mittel aus zwei Versuchen.

Schön krystallisirter Manganit von Ilfeld enthielt keine Spur Baryt und nur eine unwägbare Menge Kieselsäure. Er lieferte:

			Sauerstoff
Manganoxydoxydul	86,39 = Oxydul	80,27	18,35
Sauerstoff		9,14	
Wasser		10,40	9,24
		99,81	

während die Rechnung erfordert:

Oxydoxydul	86,59 = Oxydul	80,47
	Sauerstoff	9,19
	Wasser	10,34
		100.

Pyrolusit. Ich habe mich auf die harte krystallisirte Abänderung von Platten in Böhmen (Polianit) beschränkt, die schon Plattner als sehr rein erkannt hat. Sie ist frei von Kieselsäure und Erden, und gab:

				Sauerstoff
Oxydoxydul	86,98	= Oxydul	80,82	18,47
Sauerstoff	19,03	Mittel =	18,69	
	18,36			
			99,51	

während die Rechnung

Oxydoxydul	87,6 = Oxydul	81,4
	Sauerstoff	18,6
erfordert.		100

Die Schlussfolgerungen, zu denen die vorstehenden Untersuchungen führen, lassen sich dahin zusammenfassen:

Von den Oxyden des Mangans kennen wir folgende als natürliche Bildungen:

1) Pyrochroït = Manganoxydulhydrat, $MnO + aq$. Neuerlich zu Pajsberg in Schweden gefunden.

2) Braunit = Manganoxyd, Mn^2O^3, theils rein (oder ziemlich rein) vorkommend (B. von Ilmenau nach Turner)*), theils Kieselsäure in beträchtlicher und we-

*) Vielleicht ist die Vermuthung nicht allzu gewagt, dass Turner die grössere Menge Kieselsäure bei seiner Analyse nicht beachtet habe.

sentlicher Menge enthaltend, und dann als $(Mn + Si)^2O^3$ zu bezeichnen. Während manche Abänderungen, (Ilmenau) eisenfrei sind, enthalten andere (St. Marcel) eine gewisse Menge Eisen an Stelle von Mangan.

3) Manganit = Manganoxydhydrat, $Mn^2O^3 + aq.$

4) Hausmannit = $Mn^3O^4 = MnO + Mn^2O^3$.

5) Pyrolusit = Manganhyperoxyd, MnO^2.

Die bisher bekannten specifischen Gewichte der Manganoxyde sind grossentheils von Haidinger vor ziemlich langer Zeit bestimmt worden. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, diese Wägungen an analysirten Abänderungen zu wiederholen und auch einige künstlich dargestellte Manganoxyde hinzuzufügen.

I. Manganoxydul.

Das hier benutzte Oxydul war aus Oxydoxydul in stärkster Glühhitze in Wasserstoffgas dargestellt und zeigte sich luftbeständig. Beim Glühen an der Luft nahmen 100 Th. 7,5 Sauerstoff auf.

Ist Mn = 27, so sind $100\,MnO = 107{,}62\,Mn^3O^4$; ist Mn = 27,5, so entsprechen sie 107,51 des letzteren, womit der Versuch übereinstimmt.

Das specifische Gewicht des Präparats wurde *a*, im Platinbecher und *b*, im Fläschchen, in beiden Fällen bei 17° bestimmt und gefunden:

$$a = 5{,}081$$
$$b = 5{,}101$$
$$\text{Mittel} = 5{,}091.$$

II. Manganoxydoxydul.

A. Künstlich dargestelltes.

a) sehr helles..... = 4,674

b) dunkles, aus oxals. M. = 4,720

c) desgl. = 4,761

Mittel = 4,718.

B. Hausmannit.

1) von Ilmenau	*a*)	= 4,861
	b)	= 4,872
2) von Filipstad	*c*)	= 4,835
	Mittel	= 4,856.

III. Manganoxyd.

A. Künstliches. Seine Darstellung durch gelindes Erhitzen von kohlensaurem oder oxalsaurem Manganoxydul im Luft- oder Sauerstoffstrom glückt nicht immer. Wurde die Temperatur kaum zum Glühen gesteigert, so war das Resultat im Wesentlichen Oxydoxydul, denn ein derartiges Präparat, obwohl von schwarzer Farbe, verlor beim Glühen nur 0,28 Proc. (anstatt $2^2/_3$ Proc.) und gab bei der volumetrischen Probe nur 7,3 Sauerstoff (anstatt 10,26 Proc.). Wurde es andererseits mit Salpetersäure erhitzt, ohne jedoch zu glühen, so verlor das schwarze Pulver beim Glühen 5,74 Proc. und lieferte 12,39 Proc. Sauerstoff, war folglich ein Gemenge von $3\,Mn^2O^3$ und $2\,MnO^2$, welches die Zahlen 5,84 und 12,5 ergeben würde.

Ich habe deshalb reine, auch oberflächlich nicht veränderte Krystalle von Manganit benutzt. Das Wasser ist in diesem krystallisirten Hydrat so fest gebunden, dass bei 200° gar nichts entweicht. Bei höheren Temperaturen gingen 10,17 Proc. fort, die sich auf 10,4 steigerten als der Boden des Tiegels sehr schwach glühte. Es entspricht dieser Verlust zwar dem Wassergehalt des Manganits (10,34 Proc.), dennoch wurde eine Sauerstoffbestimmung des entwässerten Rückstandes für nöthig gehalten, welche 10,39 Proc. (berechnet 10,26) ergab.

Das specifische Gewicht des auf diese Art dargestellten Manganoxyds fand ich = 4,325.

B. Braunit. Verschiedene Wägungen des krystallisirten B. von Elgersburg gaben die Zahlen:

	4,733
	4,736
	4,762
	4,779
Mittel	= 4,752.

Da der Braunit jedoch 8 Proc. Kieselsäure enthält, so lässt sich sein specifisches Gewicht mit dem der übrigen Manganoxyde eigentlich nicht direct in Vergleich setzen.

IV. Manganoxydhydrat.

Manganit von Ilfeld, schön krystallisirt gab 4,335.

V. Manganhyperoxyd.

a) Pyrolusit, strahliger von Ilmenau..... = 5,013
b) (Polianit) krystallisirt, von Platten..... = 5,005
5,061
Mittel = 5,026.

Mit den älteren Angaben zusammengestellt, sind die specifischen Gewichte mithin:

	R.		
I. Manganoxydul, künstl. .	5,091	4,726	Herapath
II. Oxydoxydul			
A. Künstlich dargestellt	4,718		
B. Hausmannit, kryst...	4,856	4,722	Haidinger
III. Oxyd			
A. aus Manganit.....	4,325	4,323	
B. Braunit (Elgersburg)	4,752	4,818	Haidinger
„ (St. Marcel)		4,77	Damour
IV. Oxydhydrat, Manganit..	4,335	4,328	Haidinger
V. Hyperoxyd, Pyrolusit...	5,026	4,819	Turner
		4,94	„
		4,88	Breithaupt

Während aus den älteren Wägungen folgen würde, dass das specifische Gewicht der krystallisirten wasserfreien Oxyde des Mangans mit der Zunahme des Sauerstoffs gleichfalls wächst (4,72 — 4,82 — 4,9) ergiebt sich jetzt, dass zwar der Hausmannit ($MnO^{4/3}$) leichter ist als der Pyrolusit (MnO^2), dass aber der Braunit, weil er nicht reines Oxyd ist, wiederum leichter ist als der Hausmannit.

Bei den beiden ersteren verhalten sich die specifi-

schen Gewichte nicht wie die Atomgewichte, oder die Atomvolume sind nicht gleich (sie stehen im Verhältniss von 10 : 11); wollte man aus dem Atomgewicht und dem spec. Gewichte der einen Verbindung das der anderen berechnen, so würde man eine Zahl erhalten, die im einen Fall etwa um $^1/_{10}$ zu gross, im anderen um eben so viel zu klein wäre.

Gerade umgekehrt sieht man bei den nicht krystallisirten Oxyden mit der Zunahme des Sauerstoffs die Dichte abnehmen (5,091—4,718—4,325); aber auch bei ihnen sind die Atomvolume nicht gleich, sondern verhalten sich für MnO, $MnO^{4/3}$ und $MnO^{3/2}$ wie 6,9 : 8 : 9, so dass sich das specifische Gewicht keiner dieser Verbindungen durch Rechnung im Voraus bestimmen lässt.

Ueber das jodsaure Natron-Jodnatrium;

von

Demselben.

Durch Auflösen von Jod in Natronlauge entsteht ein von Mitscherlich*) entdecktes Doppelsalz, welches in sechsgliedrigen, optisch einaxigen Krystallen anschiesst, von Säuren unter Freiwerden von Jod zersetzt wird, und durch Behandlung mit starkem Alkohol in seine beiden Bestandtheile zerfällt. Mitscherlich hatte auf diese Weise 37,1 Proc. jodsaures Natron und 29,2 Jodnatrium erhalten, und demnach die Formel

$$(NaO, JO^5 + Na\,J) + 20\,aq$$

angenommen, welche verlangt:

Jod	48,10	
Natrium	8,71	= NaO 11,55
Sauerstoff	9,09	
Wasser	34,10	
	100	

*) Poggend. Ann. Bd. XI. S. 162 und Bd. 17. S. 481.

oder

Jodsaures Natron..	37,5
Jodnatrium	28,4
Wasser.....	34,1
	100.

Penny*) beschrieb später dasselbe Doppelsalz, erhielt es auch aus den beiden einfachen Salzen, gab ihm aber die Formel:

$$(2\,NaO, JO^5 + 3\,NaJ) + 38\,aq.$$

Endlich hat Marignac**), der die Form der Krystalle ausführlich beschrieb (Mitscherlich hat nur ein sechsseitiges Prisma mit Endfläche beobachtet), aus seinen Analysen dieselbe Formel, jedoch mit 40 At. Wasser, abgeleitet,

$$(2\,NaO, JO^5 + 3\,NaJ) + 40\,aq.$$

Die Berechnung beider Formeln ergiebt:

Penny.

Jod.....	52,45		oder	
Natrium...	9,68	= NaO 13,05	Jods. Natron	33,33
Sauerstoff..	8,08		Jodnatrium..	37,88
Wasser....	28,79		Wasser.....	28,79
	100.			100.

Marignac.

Jod.....	52,65		oder	
Natrium...	9,54	= NaO 12,86	Jods. Natron	32,84
Sauerstoff..	7,96		Jodnatrium..	37,31
Wasser....	29,85		Wasser.....	29,85
	100.			100.

Ich habe mit ziemlich grossen Krystallen folgende Resultate erhalten:

Die mit schwefliger Säure reducirte Auflösung lieferte Jodsilber, entsprechend 52,58 Proc. Jod.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37, S. 202.

**) Ann. d. Mines, V. Sér. XII. Auch Archiv. des sc. phys. et nat. T. XXXVI.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure fanden sich 13,12 Proc. Natron.

Durch starken Alkohol wurden 33,46 Proc. jodsaures Natron ausgeschieden.

Da die Jodbestimmung bei weitem genauer ist, als das Resultat der beiden letzten Versuche, so gebe ich Marignac's Formel den Vorzug.

Wenn das Salz beim Erhitzen sich in Jodnatrium verwandelte, so müsste es 62,19 Proc. liefern (nach Penny 63,3, nach Mitscherlich 56,8 Proc.). Ich erhielt 62,14 Proc., jedoch hatte sich auch etwas Jod entwickelt.

Ist nun das von Mitscherlich beschriebene Salz ein anderes? Wie ich glaube, muss man die Frage vorläufig bejahen.

Marignac beobachtete an den Krystallen nicht weniger als zehn verschiedene Rhomboëder, deren Flächen freilich meist sehr schmal sind, und betrachtet als Hauptrhomboëder eines derselben mit einem Endkantenwinkel von $76^0\,44'$, von welchem das erste stumpfere und erste schärfere mit den betreffenden Winkeln $= 101^0\,38'$ und $65^0\,4'$ vorkommen. Vorherrschend aber ist das $^4/_5$fach stumpfere und dessen Gegenrhomboëder, die auch an den von mir untersuchten Krystallen fast allein mit Genauigkeit messbar waren. Der Endkantenwinkel dieser beiden Rhomboëder ist $= 83^0\,18'$, und an dem Dihexaëder oder Dirhomboëder, welches sie bilden, ist

	Berechnet	Beobachtet (Rg.)
der Endkantenwinkel.....	$128^0\,54'$	$129^0\,12'$
der Seitenkantenwinkel.....	$119\;16$	
die Neigung der Fläche : Endfl.	$120\;22$	$120\;20$
„ „ „ „ : Prisma	$149\;38$	$149\;48$

Vielleicht ist es besser, diese beiden Rhomboëder, für welche $a : c = 1 : 1{,}4779$ ist, als Haupt- und Gegenrhomboëder anzusehen.

Von ähnlichen Verbindungen sind bekannt:

$(NaO, JO^5 + 2\,NaBr) + 18$ aq.	Sechsgliedrig (?) Rg.
$(2\,NaO, JO^5 + 3\,NaCl) + 18$ aq.	Eingliedrig (Rg.)
$(2\,NaO, BrO^5 + NaBr) + 4$ aq.	Zwei-und eingliedrig. Marignac*).

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies und Zinns;

von

Dr. Gräger**).

Bekanntlich lassen die Methoden, die die Massanalyse zur Bestimmung der beiden Metalle besitzt, noch Mancherlei zu wünschen übrig, so dass man immer wieder Veranlassung findet, dieselben wo möglich durch eine bessere zu ersetzen. In dieser Absicht versuchte ich, nach dem Vorgange Gallettis (*Journ. für prakt. Chem. 94, 398*), ob sich nicht auch das Blei durch Ferrocyankalium volumetrisch bestimmen lasse, und ich will gleich hier bemerken, dass meine Versuche zu durchaus befriedigenden Resultaten geführt haben. Der Vorgang bei der Umsetzung erklärt sich aus dem Schema:

$$2(PbO,NO^5) + 2\,KCy,FeCy = 2\,(KO,NO^5) + 2\,PbCy,FeCy.$$

1 Aeq. Blutlaugensalz zerlegt also 2 Aeq. eines Bleioxydsalzes, mit diesem 1 Aeq. Ferrocyanblei bildend. Das Ferrocyanblei ist in sauren Flüssigkeiten so gut wie unauflöslich, denn als 0,1 C.C. einer $^1/_{10}$-salpetersauren Bleioxydlösung, enthaltend 0,0010357 Grm. Blei, in 100 C.C. Wasser gegeben und hierauf 1 Tropfen normales Blutlaugensalz zugesetzt wurde, erschien sofort die ganze Flüssigkeit fast milchig getrübt, obgleich sie jetzt nur 0,000010357 Grm. Blei enthielt.

Eine andere Frage war, ob die Zersetzung eine gegenseitig vollständige, ob nicht die vollständige Abscheidung des Bleies durch einen Ueberschuss von Blutlaugen-

*) Nach Fritzsche $= 3\,NaO, BrO^5 + 2\,NaBr + 6$ aq.

**) Im Separatabdruck eingesandt.

salz bedingt sei. Es wurden, um dies zu entscheiden, 10 C.C. einer $^1/_{10}$-normal salpetersauren Bleioxydlösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure etwas angesäuert worden war, unter die mit $^1/_{10}$-Blutlaugensalz gefüllte Bürette gebracht, und von der Massflüssigkeit so viel zufliessen gelassen, bis sich durch Eisenchlorid ein Ueberschuss von Ferrocyankalium erkennen liess; es waren verbraucht worden 5,05 C.C. In der abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoff eine erst nach längerer Ruhe am Boden des Glases wahrnehmbare Bräunung. Es war demnach nicht allein alles Blei gefällt, es war darauf auch nicht mehr Ferrocyankalium gegangen, als die obige Gleichung voraussetzte, denn die mehr verbrauchten 0,05 C.C. können füglich als Ueberschuss über die nöthige Menge hinaus angesehen werden. Um aber in Betreff dieses Punctes jeden Zweifel zu beseitigen, wurde der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag von Bleieisencyanür, sammt dem Filter in einem Becherglase mit angesäuertem Wasser übergossen, aufgerührt und hierauf mit Chamäleon titrirt. Bis zum Stehen der rothen Färbung wurden von diesem 2,76 C.C. verbraucht. 10 C.C. der zur Fällung verwendeten Blutlaugensalzlösung verlangten von demselben Chamäleon 5,60 C.C.; es hätten also statt 2,76 C.C. 2,80 C.C. verbraucht werden sollen; diese Differenz ist an sich schon unbedeutend, erklärt sich aber ausserdem hinlänglich aus dem bei der Filtration unvermeidlichen Verlust. Es ist daher von dem Bleiniederschlag auch kein unverändertes Blutlaugensalz mit niedergerissen worden. Bei einem anderen Versuche wurden

3 C.C. $^1/_{10}$-salpetersaures Bleioxyd durch 20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz, also einen sehr grossen Ueberschuss, gefällt, das Ganze auf 50 C.C. verdünnt, durch ein trocknes Filter in ein trockenes Becherglas filtrirt und je 10 C.C. mit Chamäleon gemessen.

1) 10 C.C. erforderten 2,0 C.C. Chamäleon
2) 10 „ „ 1,93 „ „

3) 10 C.C. erforderten 1,88 C.C. Chamäleon
4) 10 „ „ 1,95 „ „
für 40 C.C. 7,76 C.C.;

oder wenn man die erste Zahl als fehlerhaft heraus lässt, für 30 C.C. 5,76 Chamäleon; für 50 C.C. also 9,6 C.C.; 20 C.C. Blutlaugensalz verbrauchten von demselben Chamäleon 11,2 C.C., hiervon 9,6 abgezogen bleiben für den Bleiniederschlag 1,60 C.C.; nach der Gleichung hätten 1,5 C.C. Blutlaugensalz verbraucht werden sollen; es wurden also gefunden: 0,010357 × 1,6 = 0,0165952 Grm. statt 0,0155355 Grm. Blei.

Hieraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass man die Bleisalze geradezu durch einen Ueberschuss von Ferrocyankalium fällen, diesen durch Chamäleon zurückmessen und das Fehlende auf Blei berechnen kann. Man hat daher bei Anwendung dieser Methode eine doppelte Controle für die anfängliche Tüpfelanalyse, nämlich: die Titrirung des gewaschenen Niederschlags direct auf Blei, oder die des Filtrats auf den Rest an Blutlaugensalz, beide Male durch Chamäleon.

Auf Zinn, im Zustande als Chlorür, ist die Methode nicht anwendbar, wie aus dem folgenden Versuche hervorgeht.

Es wurden 10 C.C. $^1/_{10}$-Zinnchlorürlösung (Factor 0,89) mit 20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz versetzt, die Flüssigkeit auf 100 C.C. verdünnt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas filtrirt.

20 C.C. dieser Flüssigkeit brauchten 1,80 C.C. Chamäleon
20 „ „ „ „ 1,85 „ „
40 „ „ „ „ 3,70 „ „
22 „ im Mittel 1,883 „ „
9,233 C.C.

Da 5,6 C.C. Chamäleon = 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 9,233 C.C. Chamäleon 16,49 C.C. Blutlaugensalz. Der ausgewaschene Niederschlag titrirt forderte 11,27 C.C. Chamäleon; es waren also im Ganzen ver-

braucht 20,50 C.C. Chamäleon, wovon 8,9 C.C. auf das Zinnchlorür kommen; für Blutlaugensalz bleiben daher 11,6 C.C. für 11,2 C.C.; es ist also zwar seiner ganzen Menge nach wieder gefunden worden, nur nicht in dem Verhältnisse im Niederschlage, wodurch die Methode brauchbar geworden sein würde. Das Zinneisencyanür ist weit auflöslicher als das entsprechende Bleisalz, so dass, abgesehen von allem Anderen, schon hierdurch allein bei verschiedenen Graden der Verdünnung verschiedene Resultate herbeigeführt werden müssen. Dem entsprechend entsteht daher auch in der von dem Zinneisencyanür abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Schwefelzinn.

Dagegen lässt sich das Zinn, wenn es als Chlorid vorhanden ist, sehr wohl durch Blutlaugensalz volumetrisch bestimmen.

10 C.C. $^1/_{10}$-Zinnchlorür von obiger Stärke wurden mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt, mit 150 C.C. Wasser verdünnt und mit

20 C.C. $^1/_{10}$-Blutlaugensalz versetzt. Schon der erste Tropfen brachte durch die ganze Flüssigkeit eine starke Trübung; unter allmäligem weiteren Zusatz entstand ein fast gelatinöser Niederschlag, der jedoch nicht hinderte, dass sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln ziemlich schnell klärte, so dass man recht wohl an der ausbleibenden Trübung das Ende der Reaction würde beobachten können. Von der auf 200 C.C. verdünnten und hierauf durch ein trockenes Filter und in ein trockenes Becherglas filtrirten Flüssigkeit wurden 3 Mal je 50 C.C., nachdem sie mit Salzsäure versetzt worden war, mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rothgelben Lüsterfarbe titrirt.

Es wurden verbraucht:

1) 2,2 C.C. Chamäleon
2) 2,1 „ „
3) 2,2 „ „
2,17 „ im Mittel.

8,67 C.C. Chamäleon.

Da 5,6 C.C. gleich waren 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 8,67 C.C. Chamäleon 15,49 C.C. Blutlaugensalz und diese von 20 C.C. abgezogen bleiben 4,51 C.C. Blutlaugensalz auf das Zinnchlorid. Jene 10 C.C. SnCl mit dem Factor 0,89 würden 4,45 C. C. Blutlaugensalz verlangt haben; gefunden wurde 4,51 C.C., die Differenz beträgt also 0,06 C.C., es wurden also statt 0,026255 Grm. 0,026609 Grm. Zinn erhalten.

Bei Wiederholung dieser Versuche wurden völlig mit obigen übereinstimmende Resultate erhalten, und es machte sich kein Unterschied bemerklich, wenn auch die Verdünnung innerhalb gewisser Grenzen eine sehr verschiedene war. Bei concentrirteren Flüssigkeiten fällt der Zinneisencyanür-Niederschlag geradezu gelatinös aus, auch wirkt alsdann die Salzsäure etwas zersetzend auf das Kaliumeisencyanür ein, ohne dass jedoch hierdurch das Resultat merklich geändert würde. Es darf daher diese Methode der Zinnbestimmung empfohlen werden, um so mehr, als sich das Zinn weit häufiger als Chlorid, denn als Chlorür der Untersuchung darbietet.

Massanalytische Bestimmung des Schwefelarsens;

von

Demselben.

Bekanntlich gehört die Bestimmung der arsenigen Säure durch Jodlösung zu den schärfsten, die die Massanalyse aufzuweisen hat; leider jedoch, möchte man sagen, ist sie gerade diejenige Arsenverbindung, die am seltensten unmittelbar zur Bestimmung gelangt, vielmehr pflegt man in den allermeisten Fällen das Arsen als Schwefelarsen abzuscheiden und zu wägen. Offenbar wäre es daher von weit grösserer Wichtigkeit, ein Verfahren zu haben, vermittelst welches man auch das Schwefelarsen (AsS^3) massanalytisch bestimmen könnte. Dieses Bedürfniss hat mich zu Versuchen über diesen Gegenstand ver-

anlasst, die auch ohne grosse Mühe zu dem gewünschten Ziele geführt haben.

Suspendirt man Schwefelarsen (AsS^3) in Wasser und versucht mit Jod zu titriren, so findet zwar anfänglich eine gegenseitige Umsetzung statt, allein die Reaction hört bald auf und man findet am Boden des Becherglases unverkennbares gelbes Schwefelarsen, welches selbst weder durch einen Ueberschuss von Jod, noch durch Erwärmen verschwindet.

Fügt man der Flüssigkeit, in welcher das Schwefelarsen sich suspendirt befindet, reines kohlensaures Natron hinzu und titrirt hierauf mit Jodlösung, so findet eine vollständige Oxydation des Arsens statt und Schwefel wird ausgeschieden.

Die Zersetzung erfolgt offenbar nach der Formel:

$$AsS^3 + 5J + 5HO = AsO^5 + 5HJ + 3S,$$

und die Anwesenheit des kohlensauren Natrons dient nur dazu, die entstandene Arsensäure aufzunehmen, die, wie es scheint, im freien Zustande die weitere Einwirkung des Jods auf das Arsen verhindert.

Zur weiteren Bestätigung wurden folgende Versuche angestellt:

5,0 C.C. $^1/_{10}$-arsenigsaures Natron wurden durch Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Salzsäure gefällt, das Schwefelarsen abfiltrirt, ausgewaschen und vom Filter in ein Becherglas gespritzt. Auf Zusatz von einfach-kohlensaurem Natron erfolgte eine trübe gelbliche Lösung, diese wurde in einer Mischflasche auf 100 C.C. verdünnt.

10 C.C. dieser Flüssigkeit, enthaltend 0,5 C.C. $^1/_{10}$-Arsenlösung wurde weiter mit Wasser verdünnt, mit klarer Stärkelösung versetzt und hierauf mit $^1/_{10}$-Jodlösung gemessen; es waren bis zum Eintritt der blauen Färbung verbraucht:

2,50	C.C.;	bei	einem	2.	Versuche	mit	25	C.C.	der Flüssigkeit,
6,25	„	„	„	3.	„	„	40	„	„ „
10,20	„	„	„	4.	„	„	15	„	„ „
3,80	„								
22,75	C.C.	Auf	5,0	C.C.	Arsenlösung	also	25,28	C.C.	Jodlösung.

Nach der Voraussetzung hätten nur 25,00 C.C. verbraucht werden sollen. Da 5 Aeq. Jod 1 Aeq. Arsen oder Schwefelarsen entsprechen, so geben obige 25,28 C.C. Jodlösung: $\frac{25{,}28 \times 0{,}0375}{5} = 0{,}01896$ Grm. Arsen, statt 0,01875 Grm., also einen kleinen Ueberschuss von 0,00021 Gramm.

Ein zweiter Versuch, bei welchem die $^1/_{10}$-Arsenlösung mit Schwefelnatrium und hierauf durch Salzsäure versetzt wurde, gab eben so gut übereinstimmende Resultate wie der erste.

Dem gefällten Schwefelarsen darf nicht die kleinste Spur Schwefelwasserstoff mehr anhängen, eben so darf das anzuwendende kohlensaure Natron nicht im geringsten auf Jod wirken.

Man kann die Titrirung des Schwefelarsens in der Flüssigkeit selbst, innerhalb welcher es gefällt worden war, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs vornehmen, wenn darin nicht durch kohlensaures Natron fällbare oder auf das Jod einwirkende Substanzen vorhanden sind.

Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge;

von

Demselben.

Es ist sehr leicht, die kohlensauren Alkalien schwefelsäurefrei zu erhalten, schwierig dagegen salzsäurefrei. Hat man es daher mit einem kohlensauren Alkali zu thun, welches so weit rein ist, dass es nur noch kleine Mengen von Chlor enthält (was sich dadurch erreichen lässt, dass man zuvor die zweifach-kohlensauren Verbindungen der beiden Alkalien sich bereitet hat), so setzt man der Auflösung desselben eine entsprechende Menge kohlensaures Silberoxyd zu, erwärmt damit, filtrirt und macht das Fil-

trat alsdann auf die gewöhnliche Weise durch gebrannten Marmor ätzend. Da man die Lauge nicht durch Papier filtriren kann, ohne dass sie nicht eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe annähme, so bediene ich mich schon seit längerer Zeit eines Filters, welches aus Marmor besteht und in folgender Weise hergerichtet wird. In die Oeffnung eines Glastrichters lege ich zunächst einige Stückchen groben Marmors und auf diese feineres Pulver desselben Materials und spüle so lange mit destillirtem Wasser ab, bis dieses alles Feinere fortgenommen hat und klar abfliesst. Hierauf giesst man die Lauge in den Trichter, zuletzt den kohlensauren Kalk; man hält während der Arbeit den Trichter gut bedeckt, die Filtration geht ungemein rasch von Statten und man erhält eine vollkommen wasserhelle und farblose Lauge. Der Rückstand im Trichter lässt sich mit aller Bequemlichkeit vollständig auswaschen und man hat nicht den kleinsten Verlust. Dass das Aetzkali dem Marmor Kohlensäure entziehe, hat man unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu fürchten. Beiläufig sei noch bemerkt, dass die gelbliche Färbung, die eine in einem eisernen Kessel eingekochte Lauge zeigt, gewöhnlich und hauptsächlich von suspendirtem Eisenoxydhydrate herrührt, die man wegnimmt, wenn man die alsdann freilich nicht zu starke Lauge durch gepulverten Marmor filtrirt.

Ueber ein neues dem Apatit verwandtes Fossil;

von

R. Bender in Coblenz.

In einer Droguensammlung fanden sich verschiedene Fragmente von fossilen Elephantenzähnen vor, bezeichnet mit dem uneigentlichen Namen: *Unicornu fossile*, ehemals officinell unter dem Namen *Spodium seu Ebur fossile*. Eins dieser obsoleten Exemplare zog dadurch meine Aufmerksamkeit auf sich, dass in demselben theils runde,

röhrenförmige, theils abgeplattete 1 — 2 Linien dicke Excretionen schichtenweise über einander lagen, welche ein krystallinisches Gefüge besassen und umkleidet waren von einer erdigen weissen mehr oder weniger zerreiblichen Substanz. Dieses eigenthümliche Fossil zeigte rhomboëdrische Form, war milchweiss, im Bruche splittrig, spröde, Fettglanz auf den Bruchflächen und war an den Kanten durchscheinend, Härte 4—5, spec. Gew. 1,54. Mit Hülfe eines Messers liess es sich leicht von der umgebenden Substanz trennen.

Ein Partikelchen erhitzt, zeigte nach dem Erkalten prachtvolle Phosphorescenz. Das Erhitzen musste jedoch mit einiger Vorsicht vorgenommen werden, indem das Fossil heftig decrepitirte. In Chlorwasserstoffsäure war es vollständig löslich, vor dem Löthrohr nur schwer in dünnen Splittern schmelzbar; wurde das mit Schwefelsäure befeuchtete Pulver des Fossils im Oehre des Platindrahts erhitzt, so färbte sich die Flamme prächtig bläulich-grün; von Phosphorsalz wurde dasselbe zu einem klaren Glase aufgelöst; mit Phosphorsalz und Kupferoxyd vor dem Löthrohr erhitzt, färbte es die Flamme blau, welche Eigenschaft einen Chlorgehalt zu erkennen gab. Die Reaction auf einen Fluorgehalt dagegen gab ein negatives Resultat. Die qualitative Untersuchung der Bestandtheile ergab Kalkerde, Phosphorsäure und Chlor.

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandtheile wurde zunächst der Wassergehalt ermittelt. 2 Grm. des bei 100° getrockneten Pulvers des Fossils wurden im Platintiegel so lange geglüht, bis kein Verlust mehr bemerkbar war. Derselbe betrug 0,0704 Grm. Das übrige Pulver, dessen Gewicht 1,9206 betrug, wurde zunächst zur Bestimmung der Kalkerde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure digerirt; der gebildete schwefelsaure Kalk mit Alkohol ausgewaschen, geglüht und gewogen, aus seinem Gewichte berechnete sich die Kalkerde zu 1,0904 Gramm.

Von der von dem schwefelsauren Kalk abfiltrirten phosphorsäurehaltigen Lösung wurde der Alkohol verdampft und mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia versetzt. Der aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt, geglüht und als phosphorsaure Magnesia gewogen. Aus ihrem Gewichte berechnete sich die Phosphorsäure zu 0,8398 Grm.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurden 4 Grm. des gepulverten Fossils in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, das gefällte Chlorsilber abfiltrirt und nach dem Schmelzen gewogen. Sein Gewicht betrug 0,874 Grm., welches einem Chlorgehalte von 0,072 Grm. entspricht.

100 Theile des Fossils enthielten demnach:

Kalkerde	54,52
Phosphorsäure	41,99
Chlor	0,18
Wasser	3,52
Summa der Bestandtheile	100,21.

In der chemischen Zusammensetzung besteht demnach dasselbe wesentlich aus drittelphosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium nach der Formel: $3(3CaO, PO^5) + CaCl$. Abweichend von den natürlichen Apatiten ist das gänzliche Fehlen des Fluors, welches Element sich bis jetzt noch in allen vorgefunden hat, so wie das bei weitem niedrigere specifische Gewicht zu bemerken. Klaproth machte zuerst auf die grosse Aehnlichkeit des Apatits mit den qualitativen Bestandtheilen der gebrannten Knochen aufmerksam und verdankten wir auch diesem Chemiker in früherer Zeit die meisten Analysen der Apatite.

Es bot mir nun noch Interesse, die oben beschriebene, zwischen dem Fossil lagernde, erdige Substanz einer Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe ergab in qualitativer Hinsicht die nämlichen Bestandtheile, ausserdem noch Talkerde, Fluor und Kohlensäure, so wie die nie fehlende organische Substanz. In quantitativer Beziehung

bestand das fossile Elfenbein nach der damit vorgenommenen Analyse in 100 Theilen aus:

Phosphorsaurer Kalkerde	59,48
Kohlensaurer Kalkerde ...	10,68
„ Talkerde ...	2,75
Fluorcalcium	10,12
Organ. Substanz u. Wasser	16,65
Summa der Bestandtheile	99,68.

Das dem Apatit ähnliche Fossil scheint demnach durch Infiltration aus dem fossilen Elfenbein sich gebildet zu haben, Fluorcalcium nicht aufgelöst worden zu sein und statt dessen Chlorcalcium mit der phosphorsauren Kalkerde eine Verbindung eingegangen zu sein.

Ueber molybdänsaures Ammoniak als Reagens auf Phosphorsäure;

von

Demselben.

Molybdänsaures Ammoniak ist bekanntlich ein ausgezeichnetes Reagens, um Spuren von Phosphorsäure in phosphorsauren Verbindungen nachzuweisen. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit wird in eine klare Lösung von molybdänsaurem Ammoniak geschüttet; die phosphorsaure Verbindung, im Fall dieselbe in Wasser unlöslich, wird durch Salpetersäure in Lösung übergeführt. Es entsteht ein gelber Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammoniak, bei Spuren nur eine gelbe Färbung. Auf diese Weise entstand ein bedeutender gelber Niederschlag bei der Lösung der phosphorsauren Kalkerde aus dem fossilen Elfenbein, während Eierschalen, Belemniten und Austerschalen in Salzsäure gelöst, auf Zusatz des Reagens nur eine gelbe Färbung geben.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure schlägt Lipowitz ein auf folgende Weise darzustellen-

des Reagens vor: 1 Drachme 15 Gran molybdänsaures Ammoniak und $^1/_2$ Drachme Weinsäure werden in 1 Unze destillirten Wasser unter Erwärmen gelöst, hierauf $^1/_2$ Unze Ammoniakflüssigkeit von 0,970 spec. Gew. zugefügt. Die ganze Lösung wird stark abgekühlt, 6 Drachmen bis 1 Unze Salpetersäure zugefügt und bis zum Sieden erhitzt, worauf sich $^1/_{15}$ Molydänsäure abscheidet. Die Lösung wird hierauf filtrirt.

Behufs der Analyse einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit werden 10 C.C. derselben zu 25—30 C.C. des Reagens, welches in einer Porcellanschale ins Sieden gebracht wird, gesetzt. Es scheidet sich bald ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem molybdänsaurem Ammoniak ab, welcher auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 30—40° C. gewogen wird. Dieser Niederschlag enthält 3,607 Proc. Phosphorsäure in 100 Theilen. Die quantitative Analyse einiger phosphorsauren Salze gab mir nach dieser Anleitung ein sehr genaues Resultat.

Ueber die Wirkungen des Nitroglycerins beim Sprengen von Felsen;

von

O. Dalitzsch in Landsberg.

Am 14. September 1865 wurden im Beisein einer grossen Anzahl Sachverständiger zwei Versuche in den hier in der Nähe befindlichen Reinsdorfer Brüchen mit Nitroglycerin gemacht.

Der Felsen ist Porphyr von einer sehr festen Construction. Der erste Versuch geschah an einer Bank, welche schon Jahre lang allen Versuchen mit den bisherigen Sprengmitteln durch Pulver widerstanden hatte. Das Bohrloch, 6 Fuss tief bei 1 Zoll Durchmesser, war 4 Fuss breit vom Auslaufenden angesetzt.

Nachdem dasselbe gereinigt, wurde $1^1/_2$ Pfd. Nitroglycerin mittelst eines langhalsigen Trichters von Blech hineingegossen und der Zünder hineingesenkt. Der letztere ist sehr einfach, besteht aus einer Kapsel von weichem Holz von der Grösse der Patronen zu Zündnadelgewehren, ist inwendig hohl, mit einigen Messerspitzen Schiesspulver gefüllt, unterhalb mit einem gewöhnlichen Medicinkork verschlossen und oben an einer Zündschnur befestigt, wie sie die hiesigen Steinbrecher schon länger benutzen.

Die Ladung geschah in der Weise, dass die Holzkapsel genau bis zur Hälfte in das in dem Bohrloche befindliche Nitroglycerin an der Zündschnur eingelassen wurde, ein Arbeiter hielt dieselbe schwimmend, während ein anderer das Bohrloch mit feinem Sande bis oben anfüllte. Nachdem an dem herausstehenden Ende der Zündschnur brennender Schwamm, wie gewöhnlich, befestigt war, entfernten sich die Anwesenden und nach etwa fünf Minuten explodirte der Schuss mit einer eminenten Wirkung.

Ueber 4 Schachtruthen Steine waren nach Aussage Sachverständiger vom Felsen gelöst, Blöcke von 6 Fuss Breite und Länge lagen drei Schritte weit fortgehoben und dabei das Nebenliegende so gelockert, dass es sich einfach mit Brechstangen vom Felsen abheben liess, einzelne ziemlich grosse Steine waren durch die Luft 300 Schritte weit fortgeschleudert.

Der zweite Versuch geschah an einer Stelle, wo der Felsen mit seinen Schichten so im Gezwänge lag, dass die gewöhnliche Pulversprengung nur unbedeutende Förderung hatte; mit 1 Pfd. Ladung fiel das ganze Vorliegende ab und lockerte zu beiden Seiten noch bedeutende Mengen.

Beide Versuche entsprachen, nach Aussage des Werkführers, der Wirkung von 30 Bohrlöchern mit Pulverladung, in weniger schwierigen Lagen.

Ueber Aufbewahrung pharmaceutischer Pulver;

von

H. Bonnewyn,
Apotheker zu Brüssel *).

Herr Herouard hat im *Journ. de pharm. et de chim. 1862* eine Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht, in welcher er behauptet, dass sich die Pulver in blauen oder grauen Papiersäcken besser halten, als in hermetisch verschlossenen Flaschen und bei Abschluss des Lichts, welche Aufbewahrungsart seit langer Zeit in Gebrauch gewesen ist.

Herouard gründet seine Behauptung auf das Beispiel des Pulvers der Canthariden, welches über zwölf Jahre lang in Papiersäcken aufbewahrt nichts von seinen blasenziehenden Eigenschaften verliert. Durch eine funfzehnjährige Erfahrung als Hospital-Apotheker habe ich die Richtigkeit dieser Thatsache bestätigen müssen. Doch eile ich zu gestehen, dass diese Art der Aufbewahrung, einzig und allein für die Canthariden passend, durchaus nicht verallgemeinert werden, namentlich nicht für vegetabilische Pulver in Anwendung gebracht werden darf.

Wenn man, sagt Herouard, eine Wurzel, eine Blüthe oder irgend einen andern Pflanzentheil pulvern will, so beginnt man damit, ihn so vollkommen als möglich auszutrocknen; aber welche Sorgfalt man auch darauf verwendet, so ist diese Austrocknung doch niemals eine vollständige, und wenn man sie durch künstliche Wärme bewirkt, so nimmt die im Allgemeinen sehr hygroskopische Pflanzensubstanz während des Pulverns die verlorene Feuchtigkeit wieder auf und setzt sich mit der umgebenden Luft ins Gleichgewicht.

Wenn nun das Pulver in diesem Zustande in ein Glas gethan und dieses gut verschlossen, auch mit schwar-

*) Vom Herrn Verfasser als Separatabdruck mitgetheilt und übersetzt von H. Ludwig.

zem Papier umgeben wird, so findet es sich zwar von den hygrometrischen äussern Einflüssen abgeschlossen, aber es bleibt der Wirkung seiner eigenen Feuchtigkeit ausgesetzt. Wenn im Gegentheil das fertige Pulver in einem Sacke von blauem oder grauem Papier vor Licht geschützt aufgehoben wird, so bleibt es mit der äussern Luft in Communication; hält man nun darauf, dass diese sehr trocken bleibt, so hält sich auch das Pulver lange Zeit ohne die mindeste Veränderung.

Die Feuchtigkeit, welche es während seiner Bereitung aufgenommen hat, ist nicht mehr durch undurchdringliche Wände zurückgehalten.

Es ist wahr, dass in solcher Weise aufbewahrte Pulver sich zu einer Masse zusammenballen. Aber es genügt, davon beim Gebrauch etwas abzunehmen und aufs Neue zu pulvern, um ein Product zu erhalten, welches Geruch und Farbe der Pflanze besitzt, von welcher es stammt.

Seit dem Erscheinen dieser Abhandlung des Herrn Herouard über die Aufbewahrung der pharmaceutischen Pulver, welche in mehre wissenschaftliche Journale übergegangen ist, habe ich der pharmaceutischen Gesellschaft zu Bordeaux (siehe deren Bulletin vom Jahre 1862, Seite 20) mitgetheilt, wie mangelhaft diese Art der Aufbewahrung sei, und ich werde jetzt hinzufügen, wie nachtheilig dieselbe ist. Jene gelehrte Körperschaft, nach einer ernsten Prüfung meiner kritischen Arbeit, machte meine Anschauungsweise vollkommen zu der ihrigen und zögerte keinen Augenblick, die Arbeit des Herrn Herouard zu verdammen. Ich glaubte jene irrigen Ansichten meines französischen Herrn Collegen für immer beseitigt zu haben; allein in der *Année pharmaceutique* von 1864 des Herrn Parisel kommt Herr Gareau auf diese Frage zurück und nimmt abermals die Aufbewahrung der Pulver in Papiersäcken in Schutz. Ich muss deshalb auch heute wieder gegen diese irrigen Meinungen protestiren, wie ich solches schon vor drei Jahren gethan habe,

gestützt auf meine vieljährigen Erfahrungen. Ich kann nicht genug auf dem Satze bestehen, dass die Papiersäcke hierzu in keiner Weise genügen können und ich widerrathe aufs Neue meinen Herren Collegen die Anwendung derselben. Ich kann durchaus nicht den persönlichen Meinungen der Herren Herouard und Gareau beistimmen und ohne in andere kritische Einzelnheiten einzugehen, erlaube ich mir nur hervorzuheben, dass bei der Aufbewahrung der Pulver in Papiersäcken das Zusammenballen derselben unvermeidlich eintritt: die Porosität und natürliche Beschaffenheit des Papiers lassen der atmosphärischen Feuchtigkeit Zutritt, denn Niemand wird sich schmeicheln können, auch in der bestgelegenen Officin den Wechsel der atmosphärischen Feuchtigkeit fern halten und der Luft derselben einen gleichmässigen Zustand der Trockenheit verleihen zu können.

Indem ich mir vorbehalte, diesen Gegenstand später *in extenso* zu behandeln und zugleich die Classification des Herrn Gareau und die Anwendung derselben auf die Aufbewahrung der Pulver in Papiersäcken (*Repertoire de pharmacie par M. Bouchardat, 1864*) auf ihr Nichts zurückzuführen, theile ich hier mit, was mir das Experiment gelehrt hat, um durch ein sicheres Mittel den Unzuträglichkeiten zuvorzukommen.

Man darf nach meiner Erfahrung nicht, wie Herr Herouard angiebt, ebenso wie alle Pharmakopöen es vorschreiben, die Pulver unmittelbar nach dem Pulvern in die Flaschen hineinthun, vielmehr muss man sie, ehe man sie hermetisch in kleine, völlig trockne Flaschen einschliesst, etwa $^1/_2$ Tag lang zwischen zwei Papierbogen ausgebreitet, in einer völlig trocknen Atmosphäre liegen lassen und dabei von Zeit zu Zeit gut durchrühren. Mit einem Worte, man muss die Pulver sowohl, als die Flaschen, in denen man sie aufbewahren will, einer gelinden zweiten Austrocknung unterwerfen; ein wichtiger Punct, den meines Wissens noch keine einzige Pharma-

kopöe angegeben hat. Es würde sogar nützlich sein, obgleich in der Praxis schwer durchzuführen, diese Operation nach jeder Oeffnung der Flaschen aufs Neue auszuführen, weshalb ich auch die Anwendung kleiner Flaschen vorgeschrieben habe. Unter diesen Umständen halten sich die Pulver vollkommen und ohne zusammenzuballen.

Es ist seit Langem bekannt, dass ein der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetztes Pulver Farbe und Geruch verliert. Jedermann weiss, dass die Entfärbung grösstentheils eine Folge der Einwirkung des Lichtes ist; der Verlust des Geruches ist eine Folge der gleichzeitigen Einwirkung des Lichtes, der Wärme und der Elemente der atmosphärischen Luft; es findet eine langsame Zersetzung statt, die sich immer weiter fortpflanzt und mit dem Verderben des ganzen Pulvers endigt. Wir können unsern Herren Collegen nicht genug anempfehlen, bei der Aufbewahrung der Pulver selbst in kleinen wohlverschlossenen Flaschen auch das Licht völlig abzuhalten, ebenso wie die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft. Mehrere Herren Collegen, in der Absicht, ihre Officinen zu verschönern, mögen ihre Flaschen nicht mit schwarzem Papier umhüllen und nehmen ihre Zuflucht zu durchsichtigen blauen Flaschen. Allein dadurch verschlimmern sie die Sache, denn die chemische Wirkung der Strahlen des Spectrums concentrirt sich in der Zone, welche von Blau bis zum Violett geht. Wenn wir wählen sollen, so bestimmen wir uns eher für mattes weisses Glas, welches sicher nicht so viel Nachtheil bringt als blaues Glas. Aber heutiges Tages können wir auch diesen Vorwand nicht mehr bringen, da die Industrie uns zu billigen Preisen niedliche schwarze Flacons liefert. Ich hoffe, dass diese Mittheilungen von meinen Herren Collegen günstig aufgenommen werden und dass sie mein Verfahren prüfen mögen, welches, seit ich dasselbe in meiner Officin in Anwendung bringe, mir die besten Dienste geleistet hat.

Ueber das Eintragen der Bleiglätte beim Kochen des einfachen Bleipflasters;

von

A. Graf in Sachsenhagen.

Ein Jeder, welcher das einfache Bleipflaster gekocht hat, wird die Unannehmlichkeit empfunden haben, welche das Klümpern der Bleiglätte bei demselben und namentlich die Entfernung der ungelösten Glätte von dem Pflaster mit sich führt.

Unter den mir bekannten officiellen Vorschriften erwähnt nur die treffliche neue hannoversche Pharmakopöe, dass das Pflaster durch Decantiren von der geklümperten Bleiglätte getrennt werden soll.

Die neue *Pharmacopoea germanica* will das Pflaster von der ungelösten Glätte befreit wissen.

Um diesen Uebelstand des Klümperns der Bleiglätte beim Kochen des einfachen Bleipflasters zu verhüten, habe ich ein Verfahren eingeschlagen, bei welchem die Bleiglätte vollkommen aufgelöst wird und nicht das Geringste derselben ungelöst bleibt, vorausgesetzt, dass die Bleiglätte gehörig präparirt war.

Man reibt die präparirte Bleiglätte mit einem Theile des zu verbrauchenden Baumöls, auf 1 Th. Glätte 2 Th. Oel, zu einem feinen Brei, ähnlich wie Farbe zum Anstreichen angerieben wird, und trage diesen Brei in das heiss gemachte Oel oder sonstige Fett und koche wie bekannt unter geringem Zusatz von Wasser.

Einige Vorsicht beim Eintragen dieses Breies in das heisse Oel ist nothwendig, weil letzteres leicht aufspritzt, und ist es zu empfehlen, Handschuhe dabei anzuziehen.

Durch dieses Verfahren wird einer lange gefühlten Unannehmlichkeit abgeholfen werden.

Erklärung.

In Berücksichtigung der Erwägungen und Beschlüsse in den Directorial-Conferenzen und General-Versammlungen der nord- und süddeutschen Special-Vereine, so wie des allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins in Gotha, Coburg und Braunschweig über die Vorzüge der Annahme des Grammengewichts als Medicinalgewicht, über welche es wahrlich, nach dem Vorgewesenen, einer weiteren Darlegung nicht bedarf, sieht sich das Directorium des allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins zu der Erklärung genöthigt, dass es allem Particularismus entgegen im Gesammt-Interesse des gemeinsamen grossen deutschen Vaterlandes die Festhaltung des Grammengewichts zur Einführung als Medicinalgewicht als das allein Richtige empfiehlt.

Bernburg und Marbach, im Februar 1866.

Das Directorium des allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Dr. L. F. Bley. *Dr. Rieckher.*

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Notizen über das Vorkommen und die Gewinnung des Quecksilbers in Neu-Almaden in Californien,

in der Nähe der Eisenbahn von St. Francisco nach St. Jose.

Da das Haus Rothschild sich in den Besitz der bekannten bedeutendsten Quecksilber-Vorkommnisse in Europa gesetzt hatte, wie Idria in Oesterreich, Almaden in Spanien etc., so waren diesem Hause selbstredend auch die Preisbestimmungen des Quecksilbers in die Hände gegeben und dasselbe wurde auch zu jener Zeit in eine nicht unbedeutende Höhe getrieben. Von grosser Wichtigkeit war es daher, als man bald nach der Entdeckung des Goldes in Californien auch sehr reichhaltige Lagerstätten von Zinnober aufschloss, wodurch eine solche Concurrenz hervorgerufen wurde, dass das Quecksilber seinen früheren Preis wieder einnehmen konnte.

Die Gesteine der Hügelkette, in der das Quecksilbererz vorkommt, bestehen vorzugsweise aus Magnesiaschiefer mit Kalk und Thonschiefer, welche als Speckstein oder Serpentin bezeichnet werden können und der Kreidegruppe angehören, obschon die Versteinerungen selten und nur undeutlich vorkommen. In dieser Hügelkette kommen die Quecksilbererze an vielen Puncten in einer Länge von 4—5 englischen Meilen zu Tage. Man kannte zwar schon früher das Vorhandensein des Zinnobers, ohne dass man darauf grossen Werth legte; denn selbst bei dem Aufwerfen flacher Gruben auf dem Gipfel der höchsten Hügel oder bei dem Zerschlagen des Gesteins wurde Zinnober aufgefunden. Auch hier findet

sich Quarz, dessen Drusen mit einer rothen eisenhaltigen Masse ausgefüllt sind, aber dieser Quarz zeigt sich nicht in regelmässigen Gängen, sondern mehr in einzelnen Stöcken und Nestern.

Der Hauptzugang der Gruben wird durch einen 800 Fuss langen Stollen, der so weit ist, dass er eine Grubeneisenbahn aufnehmen kann, hergestellt; dieser Stollen dringt ungefähr 300 Fuss tief ein und endigt in eine grosse Höhlung, welche durch den Abbau eines grossen Stockes Zinnober entstanden ist und den Raum für die Förderungsvorrichtungen gewährt. An dieser Stelle findet sich ein senkrechter Schacht von 300 Fuss Tiefe abgeteuft, über dem eine Dampfmaschine steht, welche die Förderungsmaschine treibt, und der Betrieb selbst geschieht durch Frictionskuppelung vermittelst Drahtseile.

Der Zinnober findet sich nicht auf einen regelmässigen Gang beschränkt, sondern meistens stockweise; die Höhlungen, welche durch die Ausbeutung entstehen, sind oft sehr bedeutend und durch schmale Schachte, welche in dem Serpentingestein liegen, verbunden.

Die hauptsächlichsten Mineralien, welche mit dem Zinnober einbrechen, sind Quarz und Kalkspath, die gewöhnlich gleichzeitig in Schnüren und Blättern das Erz durchsetzen. Neben diesen finden sich auch Gänge von Magnesitfels und Ocker als Begleiter vor. Schwefelkies findet sich selten, eben so wenig metallisches Quecksilber. Der Zinnober kommt hauptsächlich in zwei Modificationen derb oder krystallinisch vor; der erstere ist feinkörnig oder pulverig und leicht zerreiblich und der krystallinische Zinnober ist dagegen fest und hart.

Die Erze werden meist durch Bergleute aus Mexiko gefördert und die Löhnung regelt sich nach Schwierigkeit der Gewinnung. So wird für die harten Erze in den ärmeren Theilen der Gruben für eine Ladung von 300 Pfund, nachdem das Erz auf den Halden durch Handscheidung von dem tauben Gestein gesichtet ist, 3 bis 5 Dollars bezahlt. Dieser abgeschiedene Theil wird

nun mit Thon gemischt, zu Luftziegeln (*Adobes*) geformt und diese dienen später als Zusatz zu den Oefen.

Die Erze werden nur durch Handscheidung zur Verhüttung vorbereitet, die Adobes dienen dazu, um daraus Gewölbe in den Oefen zu formiren, auf welchen das reichere Erz liegt; es ist kein Zuschlag nöthig, indem das Erz selbst eine hinlängliche Menge Kalktheile enthält, um den Schwefel zu absorbiren. Die Destillationsöfen sind durchaus von Ziegeln erbaut; sie haben im Princip Aehnlichkeit mit geschlossenen Ziegelöfen und können 60,000 bis 110,000 Pfund Erze fassen. Die Feuerung geschieht durch eine seitlich angebrachte Feuerstätte und das Brennmaterial ist Holz. Die Flamme, welche über dem gewölbten Heerde erzeugt wird, schlägt durch ausgesparte Füchse in den Ofen, erhitzt das Erz, es verbrennt der Schwefel und das Quecksilber verdampft. Die Dämpfe, gemischt mit den Feuerungsgasen und der schwefligen Säure, ziehen durch eine Reihe hoher geräumiger Kammern ab, die abwechselnd oben und unten mit einander durch Oeffnungen in Verbindung gesetzt sind, und auf diese Weise sind die Dämpfe gezwungen, den längsten Weg zu nehmen, wodurch dem Quecksilber Zeit gelassen wird sich zu condensiren. An diese Kammern schliesst sich ein Hauptcanal, der auf einer geneigten Ebene die Spitze eines mehrere hundert Schritte entfernten, ziemlich hohen Hügels erreicht und dort in einen Schornstein endet, wodurch die schweflige Säure und noch spurweise beigemischte Quecksilberdämpfe einer höheren Schicht der Atmosphäre zugeführt werden, so dass sie weniger schädlich auf ihre Umgebung einwirken können. Das Quecksilber sammelt sich auf den Böden der Kammern, in denen Fundamentplatten von Eisen eingemauert sind, und läuft durch Röhren in untergestellte eiserne Kessel ab. Ofen und Kammern sind auf doppelte Bogen gestellt.

Der ganze Process zur Verhüttung der Quecksilbererze ist einfach und die Oefen werden in Zeiträumen

von je 7 Tagen frisch beschickt. Nachdem das Feuer angezündet, erscheint das Quecksilber schon in 5 bis 6 Stunden und in 60 Stunden ist der ganze Process beendet. In Neu-Almaden werden so monatlich 2500 Flaschen oder circa 1707 Centner Quecksilber producirt, von welchem ein nicht unbedeutender Theil nach Mexiko ausgeführt wird. (*Americ. Journ. of Science and Art.*)

Dr. Löhr.

Die Anpflanzungen der wichtigsten Cinchona-Arten in Englisch-Indien.

Die Chinarinde und ihre Präparate sind bei unsern Culturzuständen für die leidende Menschheit ein ganz unentbehrliches Arzneimittel, welches auch nach vielfachen Versuchen und Substitutionen bisher ohne gleichwirkendes Ersatzmittel geblieben ist. Die Befürchtung lag demnach nicht fern und wurde auch schon früher ausgesprochen, dass bei der Rohheit, womit oft die sogenannten Cascarilleros das Einsammeln der Chinarinde in den Wäldern von Peru betreiben, die Production mit der Zeit den Bedarf kaum mehr decken könne, indem bei den Verwüstungen im Stammlande ohne Ersatz der Bäume sich diese zuletzt sehr vermindern müssten und so dieses wichtige Arzneimittel sich nach und nach zum Nachtheile der Kranken zu unerschwinglichen Preisen steigern würde. Es führte dieses schon früher, wie bei der Kaffee- und andern nutzbaren Pflanzen, auf den Gedanken, zu versuchen, ob die Cinchona-Arten nicht auch in andern Himmelsstrichen unter gleichen Breitegraden und sonstigen ähnlichen Localverhältnissen, ohne an ihrer Wirksamkeit zu verlieren, zu cultiviren seien.

Mehrere Regierungen Europas nahmen diese wichtige Sache mit Eifer auf und nach vielen fortgesetzten

Culturversuchen wurde endlich auch ein sehr günstiges Resultat erzielt, wie die bekannten bedeutenden Cinchona-Anpflanzungen in den holländischen Colonien auf Java u. s. w. Zeugniss geben. Der englische Reisende C. R. Markham machte schon früher eine Reise nach Peru, hauptsächlich aber, um das Volk und seine Traditionen kennen zu lernen. In dem Jahre 1859 erhielt nun Markham von der englischen Regierung den Auftrag, nochmals eine Reise nach Südamerika zu unternehmen, um für dieselbe Cinchona-Pflanzen und -Samen einzusammeln, damit auch in Indien Culturversuche angestellt werden könnten. Markham durchwanderte nun zu diesem Zwecke die Gebirgswälder der Anden, denen die Welt und besonders alle tropischen Länder, in welchen die Wechselfieber herrschen, dieses Mittel schon seit langer Zeit verdankt, und namentlich drang er in die Wälder der peruanischen Provinz Caravaya, welche noch von keinem englischen Reisenden beschrieben worden.

Die Zone der Chinabäume erstreckt sich nach dem genannten Reisenden vom 19. Grade südlicher bis zum 10. Grad nördlicher Breite, dem Laufe der Anden folgend. Die Bäume gedeihen in kühler, gleichmässiger Temperatur an den Abhängen, in den Thälern und Schluchten der Gebirge, in Höhen von 2500—9000 Fuss über dem Meere. Innerhalb dieses Gürtels wachsen verschiedene mehr oder weniger werthvolle Cinchona-Arten, theils von einander getrennt durch verschiedene Breitegrade und theils durch Höhenlage. Die werthvollste, *Cinchona Calisaya* wächst in Bolivia und Caravaya und nirgendwo überschreitet sie den 12. Grad südlicher Breite. Zwischen dem 12. Grade und dem 10. südlichen Parallelkreise finden sich meist nur werthlose Chinabäume, aber die Wälder von Huanuco und Huamalies beherbergen die werthvolleren China-Arten.

Markham übernahm die Erforschung der Wälder von Caravaya (Bolivia), der Botaniker R. Spruce die Cinchona-Wälder von Ecuador und Pritchett diejenigen

von Huanuco zu leiten. Die Bemühungen Markham's und seiner Gefährten sind für die Cultur der Cinchona-Arten nach Indien mit dem besten Erfolge gekrönt worden, indem die Sämereien und die jungen Pflanzen auf den Anhöhen des Nilgherri-Gebirges bereits in schönster Entwickelung stehen, wie auch auf Ceylon.

Am 31. August 1862 betrug die Zahl der auf dem Nilgherri-Gebirge cultivirten werthvollen Cinchona-Pflanzen 72,568 Stück; zu Reddiwuttum, Pyrarrah und Dodabette fanden sich schon bereits 5 Cinchona-Anpflanzungen und im östlichen Himalaya-Gebirge sind ebenfalls an ähnlichen Orten Anpflanzungen gemacht worden, welche unter der Aufsicht des Dr. Anderson stehen und zu den besten Hoffnungen berechtigen.

Die Rindensammler erkennen die echten Pflanzen von den in ihrer Gesellschaft wachsenden Bäumen an Folgendem: 1) der Saum der Blumenkrone ist mit gekräuselten Haaren besetzt; 2) die Samenkapsel springt von unten nach oben auf; 3) finden sich auf der Unterseite der Blätter in den Winkeln der Adern kleine Grübchen.

Dr. Löhr.

Notiz über Cupressus sempervirens als Heilmittel im Oriente;

von

Dr. X. Landerer.

Zu den schönsten Bäumen des Orients, die das Grab des Muselmanns beschatten, den Kirchhof als Baum der Trauer zieren und sich auch in den Gärten der Orientalen finden, gehört der Cypressenbaum, *Cupressus sempervirens*. Derselbe erreicht ein hohes Alter und im Oriente, namentlich in Konstantinopel, sah ich solche *Kyparissia*, wie sie der Orientale nennt, die ein Alter

von 4 — 500 Jahren haben sollten. Das Holz dieses Baumes, welches als unverwüstlich betrachtet wird, diente zu Mumiensärgen. Die Griechen und Römer weihten die Cypresse den Göttern und Ovid lässt den Kyparissos, Liebling des Apollo, darin verwandelt werden. Eine Menge Gutsbesitzer in Griechenland beschäftigt sich mit der Anpflanzung von Cypressen. Zu diesem Zwecke werden die reifen Samen aus den Früchten, den *Galbulis Cupressi*, herausgenommen, reihenweise in gutes Erdreich mit Sand gesäet und reichlich begossen im Schatten stehen gelassen. In solchen kleinen Ständen bleiben die jungen Pflanzen Jahre lang, sodann werden sie mit dem Ballen, d. i. mit der anhängenden Erde herausgenommen und in gutes Erdreich versetzt, wo die Bäume dann verbleiben.

Die ganz kleinen Früchte, welche die Grösse einer Erbse haben, werden destillirt, wodurch man ein sehr schönes, leichtflüssiges ätherisches Oel erhält, welches zu sehr wirksamen Salben gegen Rheumatismus verwendet wird. Bei Contusionen werden Kataplasmen aus den zu einem Brei gestossenen kleinen Früchten verwendet, und weingeistige Auszüge der grösseren Früchte stehen im Rufe, die Brüche heilen zu können. In Kleinasien wird auch aus dem Holze und den Früchten durch einen Schwelungsprocess ein Theer erzeugt, der zum Anstreichen der Schiffe und als Antisepticum jedem andern Theere vorzuziehen sein soll. Absude der *Galbuli Cupressi* sind im Oriente auch gegen chronische Blennorrhöen in Anwendung.

Ueber die Heilquellen im Oriente;

von

Demselben.

Während vor einigen Jahren der Besuch von Heilquellen in Griechenland beinahe unbekannt war, taucht derselbe jedoch seit einigen Zeit im ganzen Oriente auf. In der That verdienen es auch die griechischen Thermen, besucht zu werden, denn sie gehören zu den grossartigsten der Welt und nur wenige Patienten kehren von diesen ohne Nutzen für ihre Gesundheit zurück. Der Badegast findet zwar die ausgezeichnetsten Thermen, jedoch ohne allen Comfort, ohne Zerstreuung, ohne Etablissements, um sich vor dem schädlichen Einfluss der Elemente schützen zu können. Er ist genöthigt, für sein Bett, seine Wäsche, seine Nahrung u. s. w. selbst Sorge zu tragen; kein Gasthaus, keine Table d'hôte, keine Musik, kein Spaziergang ist vorhanden. Ein *Mpakal*, d. i. ein Kleinhändler, der an die Patienten das Nöthigste verkaufen kann und ein Hirt, der täglich oder jede Woche ein Lamm oder Schaf herbeischafft, nebst einigen Fischern müssen für den Lebensunterhalt der Badegäste sorgen. Nur in zwei griechischen Bädern finden sich Badeärzte und ein paar Badediener. So ist es in Griechenland, noch schlechter jedoch verhält es sich mit den Thermen in der Türkei. Auch die Thermen Kleinasiens, Macedoniens, Thessaliens, Albaniens und Bulgariens sind grossartig und heilkräftig zu nennen. Eben so ausgezeichnete finden sich auf den Inseln des griechischen Archipelagus und auf den türkischen Inseln. Während Thermen und Heilquellen im Allgemeinen auf den Ionischen Inseln vor der Vereinigung derselben mit Griechenland unbekannt waren, so gelang es mir schon gegen 18 solcher aufzufinden und auch bei diesen findet sich kein Badehaus, das zur Unterkunft der Badegäste dienen könnte, mithin gehören dieselben in Betreff des Comforts in die Kategorie der türkischen Heilquellen.

Was nun die griechischen Heilquellen speciell betrifft, so sind es besonders folgende, die jetzt sehr häufig besucht werden:

1. Die Pikrothermen der Insel Thermia oder Kythnos.

2. Die Herkules-Quellen auf der Insel Euböa, Quellen von Aidipso genannt, und auch die Thermen der Thermopylen.

3. Die Theiothermen von Methana und die der Insel Mylos, besonders die grossartigen Thermen von Patrudschik und von Kylini im Peloponnes. Kalte Schwefelquellen sind im Oriente sehr selten.

4. Die Chalybothermen von Santorin und von Mylos. Unter den Chalybothermen der Ionischen Inseln werden sich bald die der Insel Cerigo, die man daselbst *Siderolimni* (Eisen-See) nennt, weil sie eine Art See bilden, bedeutenden Ruf erwerben.

5. Getrunken werden sehr wenige, nur die abführenden Wässer vom Landvolke in den Frühlings-Monaten, und wegen ihrer abführenden Eigenschaften werden diese Mineralquellen *Tsirloneria* genannt.

6. Auf dem Festlande gegenüber von Hydra befindet sich ein kleiner Flecken Namens Hermione, und daselbst entquillt eine Natrokrene. Dieses ausgezeichnete Wasser, das dem von Vichy an die Seite gestellt werden kann, zeigt sich bei Leiden des uropoethischen Systems, bei Sand, Gries und Steinleiden ausgezeichnet.

Im letzten Jahre besuchten gegen 1500 Patienten diese Thermen Griechenlands und die meisten verliessen dieselben mit wiedererlangter Gesundheit.

Unter den türkischen Heilquellen sind besonders die Thermen von Brussa am meisten besucht. 5—6000 Patienten kommen jährlich nach Brussa; daselbst finden sich Badehäuser und Hôtels, so dass diese Bäder Aehnlichkeit mit den europäischen haben.

Ebenso werden seit einigen Jahren auch die Schwe-

fel-Thermen von Thessalonik besucht, jedoch existirt dort die grösste Unreinlichkeit, die man sich denken kann.

Auch zu den Halythermen von Burla oder Clázomene, einige Stunden von Ismir-Smyrna entfernt, gehen viele Patienten, so wie zu den Bädern von Jallowisch bei Konstantinopel. Die Thermen von Jallowisch sind leichte Salzquellen, da sich jedoch dort eine Menge Kirschen findet, so gehen die Patienten mehr dahin, um eine Kirschenkur damit zu verbinden. Auch Musikbanden kommen aus Konstantinopel nach Jallowisch, um den Patienten Zerstreuung zu verschaffen.

Endlich erwähne ich noch die Chalybothermen von Erzerum, einige Stunden von Trapezunt entfernt, nach denen Patienten von Konstantinopel gehen.

Es werden noch viele Jahre vergehen, bis die Regierungen dieser von der Natur glücklichen Länder diesen reichen Naturschätzen die nöthige Aufmerksamkeit zu schenken im Stande sein werden, wenn man es nicht vorzieht, dieselben zur Verpachtung europäischen Gesellschaften in die Hände zu geben, zum Wohle der leidenden Menschheit und zum Nutzen der Regierungen.

III. Monatsbericht.

Analyse der Trinkquelle, der Badequelle und der Helenenquelle zu Pyrmont.

Die Trinkquelle (der Stahlbrunnen), die Badequelle (der Brodelbrunnen) und die Helenenquelle (die frühere Klosteralleequelle) zu Pyrmont sind im Auftrage der Fürstl. Waldeckschen Regierung von Fresenius im Jahre 1864 einer neuen und umfassenden Analyse unterworfen worden.

Die Resultate derselben sind folgende.

A. Die Trinkquelle (der Stahlbrunnen).

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, eisenartig, nicht unangenehm, schwach nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur des Wassers war am 18. März bei 5° C. Temperatur der Luft im Freien, gleich 12° C. oder 9°,6 R.

Das spec. Gewicht ergab sich bei 19° C. zu 1,00292.

In der Pyrmonter Trinkquelle sind folgende Bestandtheile enthalten.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran
Schwefels. Baryt . . .	0,000297	0,002281
„ Strontian . .	0,003645	0,027094
„ Kalk.	0,792931	6,089710
„ Kali	0,016485	0,126605
Jodnatrium	0,000016	0,000123
Bromnatrium.	0,000090	0,000691
Salpeters. Natron . . .	0,000158	0,001213
Chlorlithium	0,000994	0,007634
Chlorammonium . . .	0,002103	0,016151
Chlornatrium.	0,158881	1,220206
Schwefels. Natron . . .	0,041927	0,321999
„ Magnesia . .	0,453298	3,481329
Phosphors. Thonerde . .	0,000084	0,000645
„ Kalk . . .	0,000055	0,000422
Kohlens. Kalk	0,726982	5,583222
„ Magnesia . .	0,052641	0,404283

Kohlens. Eisenoxydul . .	0,055878	0,429143
„ Manganoxydul .	0,004485	0,034445
Kieselsäure	0,031782	0,244086
Summe der festen Bestandtheile	2,342732	17,992182
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,370357	2,844342
Kohlensäure, völlig freie . . .	2,395265	18,395635
Schwefelwasserstoff	starke	Spur
Summe aller Bestandtheile	5,108354	39,232159

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

Borsäure, Spur.
Organische Substanzen, geringe Spuren.
Stickgas, geringe Menge.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, höchst geringe Menge.
Bleioxyd, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd, Titansäure: nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

a) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Baryt . . .	0,000297	0,002281
„ Strontian . .	0,003645	0,027994
„ Kalk . . .	0,792931	6,089710
„ Kali	0,016485	0,126605
Jodnatrium	0,000016	0,000123
Bromnatrium	0,000090	0,000691
Salpeters. Natron . . .	0,000158	0,001213
Chlorlithium	0,000994	0,007634
Chlorammonium . . .	0,002103	0,016151
Chlornatrium	0,158881	1,220206
Schwefels. Natron . . .	0,041927	0,321999
„ Magnesia . .	0,453298	3,481329
Phosphors. Thonerde . .	0,000084	0,000645
Basisch phosphors. Kalk	0,000055	0,000422
Doppelt-kohlens. Kalk	1,046854	8,039839
„ Magnesia . .	0,080215	0,616051
„ Eisenoxydul	0,077073	0,501921
„ Manganoxydul	0,006201	0,046624
Kieselsäure	0,031782	0,244086
Summe	2,713089	20,836524
Kohlensäure, völlig freie	2,395265	18,395635
Schwefelwasserstoff . .	starke Spur	starke Spur
Summe aller Bestandtheile	5,108354	39,232159

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.
(Siehe die Zusammenstellung α.)

Auf Volumina berechnet beträgt bei der Quellentemperatur und dem Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1271,05 C.C.
Im Pfunde = 32 C. Z. 40,67 C. Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C.C. Wasser 1467,6 C.C.
Im Pfunde = 32 C. Z. 46,96 C. Z.

1000 Volumina der Quelle frei entströmten Gases bestehen aus:

992,86	Vol.	Kohlensäure
7,04	„	Stickgas
0,10	„	leichten Kohlenwasserstoffs.
1000,00.		

Der Ocker der Trinkquelle ergab bei der Analyse folgende Bestandtheile:

	Proc.	
Eisenoxyd	14,728	
Manganoxyd	0,666	
Thonerde	0,068	
Kupferoxyd	0,006	
Arsensäure	0,063	
Kobalt- und Nickeloxydul	Spuren	
Zinkoxyd, Antimonoxyd	Spuren	(sehr geringe)
Kalk	35,029	
Baryt	0,009	
Strontian	0,125	
Magnesia	0,408	
Schwefelsäure	1,797	
Phosphorsäure	0,357	
Kohlensäure	26,731	
Kieselsäure	1,067	
Titansäure	Spur	
Wasser und organ. Substanzen	12,083	
Thon und Sand	6,875	
In Summe	100,012	

B. Die Badequelle (der Brodelbrunnen).

Der Geschmack des Wassers ist prickelnd säuerlich, eisenartig, schwach nach Schwefelwasserstoff. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet dasselbe eine reichliche Menge Gas, welches deutlich, aber nicht stark, nach Schwefelwasserstoff riecht.

Quellentemperatur bei 9° C. Luftwärme gleich 12°,7 C. oder 10°,16 R.

Das spec. Gewicht bei 19° C. gleich 1,00347.

In der Pyrmonter Badequelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze auf einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Baryt . . .	0,000315	0,002419
„ Strontian . .	0,007962	0,061148
„ Kalk . . .	0,866840	6,657331
„ Kali	0,016004	0,122911
Jodnatrium	0,000001	0,000008
Bromnatrium	0,000077	0,000591
Salpeters. Natron . . .	0,000373	0,002855
Chlorlithium	0,000267	0,002051
Chlorammonium . . .	0,002866	0,022012
Chlornatrium	0,181013	1,390180
Schwefels. Natron . . .	0,043594	0,334802
Magnesia . .	0,604061	4,639188
Phosphors. Thonerde . .	0,000295	0,002266
„ Kalk . . .	0,000380	0,002918
Kohlens. Kalk	0,865950	6,650496
„ Magnesia . .	0,008337	0,064028
„ Eisenoxydul .	0,053926	0,414152
„ Manganoxydul .	0,005398	0,041457
Kieselsäure	0,035787	0,274844
Summe	2,693446	20,685666
Kohlensäure, mit einfach kohlens. Salzen zu Bicarbonaten verbundene	0,407905	3,132710
Summe	3,101351	23,818376
Kohlensäure, völlig freie	2,485078	19,085399
Freier Schwefelwasserstoff	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	5,586429	42,903775.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

Borsäure, Spur.
Organische Substanzen, geringe Spuren.
Stickgas, geringe Menge.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, höchst geringe Menge.
Bleioxyd, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Titansäure: nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Baryt . . .	0,000315	0,002419
„ Strontian . .	0,007962	0,061147
„ Kalk . . .	0,866840	6,657331
„ Kali	0,016004	0,122911
Jodnatrium	0,000001	0,000008
Bromnatrium	0,000077	0,000591
Salpeters. Natron . . .	0,000373	0,002865
Chlorlithium	0,000267	0,002051
Chlorammonium . . .	0,002866	0,022011
Chlornatrium	0,181013	1,390180
Schwefels. Natron . . .	0,043594	0,334802
„ Magnesia . .	0,604061	4,639188
Phosphors. Thonerde . .	0,000295	0,002266
„ Kalk . . .	0,000380	0,002911
Zweifach-kohlens. Kalk	1,246968	9,576714
„ Magnesia . .	0,012704	0,097567
„ Eisenoxydul	0,074381	0,571246
„ Manganoxydul	0,007463	0,057316
Kieselsäure	0,035787	0,274844
Summe	3,101351	23,818376
Kohlensäure, völlig freie	2,485078	19,085399
Freier Schwefelwasserstoff	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	5,586429	42,903775.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: (Siehe die Zusammenstellung α.)

Auf Volumina berechnet beträgt bei der Quellentemperatur und bei Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1323,72 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Zoll 42,36 C. Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1541,00 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Z. 49,31 C. Z.

Das der Quelle frei entströmende Gas besteht in 1000 Raumtheilen aus:

996,430 Vol. Kohlensäure
3,538 „ Stickgas
0,032 „ leichten Kohlenwasserstoffs.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Ockers ergab in 1000 Theilen:

Eisenoxyd	10,568 Proc.
Manganoxyduloxyd	0,017 „
Kobalt- und Nickeloxydul	0,005 „
Kupferoxyd	0,014 „
Bleioxyd	Spur
Zinkoxyd	sehr geringe Spur
Arsensäure	0,311 Proc.

Antimonoxyd	0,013 Proc.
Thonerde	0,026 „
Kalk	1,497 „
Magnesia	0,143 „
Baryt und Strontian	sehr geringe Spuren
Phosphorsäure	0,658 Proc.
Schwefelsäure	0,089 „
Kieselsäure	0,161 „
Titansäure	geringe Spur
Kohlensäure	0,759 Proc.
In Salzsäure unlösl. Rückstand (Thon und Sand, wasserfrei)	81,150 „
Wasser, nebst geringen Mengen organischer Materien	4,637 „
Summe	100,048 Proc.

Bei dem Umstande, dass der analysirte Ocker sich auf einem kupfernen Siebe abgesetzt hatte, bleibt es unentschieden, ob das gefundene Kupferoxyd, oder ein wie grosser Theil desselben, aus dem Wasser der Quelle herstammt.

C. Helenenquelle.

Der Geschmack des Wassers ist sehr angenehm, prickelnd säuerlich, mässig eisenartig, nicht nach Schwefelwasserstoff. Einen Geruch zeigt das Wasser, wenn man es im Glase prüft, kaum. Beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche wird viel Gas entbunden. Dasselbe riecht kaum merklich nach Schwefelwasserstoff. Quellentemperatur bei 6^0 C. oder 4,8 R. der Luft, gleich 12^0,7 C. oder 10^0,16 R. Das spec. Gew. ergab sich gleich 1,00374 bei 18^0 C. In der Pyrmonter Helenenquelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran.
Schwefels. Strontian	0.004337	0,033308
„ Kalk	0.980159	7,527621
„ Kali	0,015301	0,117512
Brommatrium	0,000049	0.000376
Salpeters. Natron	0,000598	0,004593
Chlorlithium	0.000713	0.005476
Chlorammonium	0,003359	0,025797
Chlornatrium	0,174364	1,339116
Schwefels. Natron	0,036286	0,278676
„ Magnesia	0,492024	3,787744
Phosphors. Thonerde (Al^2O^3,PO^5)	0,000091	0,000699
„ Kalk (3 CaO, PO^5)	0,000212	0.001628
Kohlens. Kalk	0,697043	5.353290
„ Magnesia	0,049891	0,383163

Kohlens. Eisenoxydul	0,026574	0,204088
„ Manganoxydul . . .	0,002501	0,019208
Kieselsäure	0,031031	0,238818
Summe	2,514583	19,311613
Kohlensäure, mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,343869	2,640914
Summe	2,858402	21,952527
Kohlensäure, völlig freie . . .	2,446661	18,790356
Summe aller Bestandtheile	5,305063	40,742883.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Baryt, Spur.
Jod, deutliche Spur.
Borsäure, Spur.
Organische Substanzen, geringe Spuren.
Stickgas, geringe Menge.
Leichter Kohlenwasserstoff, höchst geringe Menge.
Schwefelwasserstoff, kaum wahrnehmbare Spur.
Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd, Titansäure: nur im Ocker nachweisbar.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran
Schwefels. Strontian	0,004337	0,033308
„ Kalk	0,980159	7,527621
„ Kali	0,015301	0,117512
Bromnatrium	0,000049	0,000376
Salpeters. Natron	0,000598	0,004593
Chlorlithium	0,000713	0,005476
Chlorammonium	0,003359	0,025797
Chlornatrium	0,174364	1,339116
Schwefels. Natron	0,036286	0,278676
„ Magnesia	0,492024	3,778744
Phosphors. Thonerde (Al^2O^3,PO^5)	0,000091	0,000699
„ Kalk (3 CaO, PO^5) .	0,000212	0,001628
Zweifach-kohlens. Kalk . . .	1,003742	7,708738
„ Magnesia . . .	0,076024	0,583864
„ Eisenoxydul . .	0,036654	0,281503
„ Manganoxydul .	0,003458	0,026558
Kieselsäure	0,031031	0,238318
Summe	2,858402	21,952527
Kohlensäure, völlig freie . . .	2,446661	18,790356
Summe	5,305063	40,742883.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(Siehe die Zusammenstellung α.)

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Barometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1305,5 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Z., 41,71 C. Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 C. C. Wasser 1486,4 C. C.
Im Pfunde = 32 C. Z., 47,56 C. Z.

Das aus der Helenenquelle frei entströmende Gas besteht in 1000 Vol. aus:

Kohlensäure	957,14	Vol.
Stickgas	42,30	„
Leichtem Kohlenwasserstoff	0,56	„
	1000,00	Vol.

Der aus der Helenenquelle sich absetzende Ocker enthält:

Eisenoxyd	57,301	Proc.
Manganoxyduloxyd	0,146	„
Thonerde	0,167	„
Kupferoxyd	0,017	„
Arsensäure	0,330	„
Kobaltoxydul, Nickeloxydul	0,048	„
Zinkoxyd, Antimonoxyd	sehr geringe Spuren	
Kalk	7,384	Proc.
Baryt, Strontian	Spuren	
Magnesia	0,654	Proc.
Schwefelsäure	0,063	„
Phosphorsäure	0,990	„
Kohlensäure	6,798	„
Kieselsäure	2,45	„
Titansäure	Spur	
Wasser und organische Substanzen	8,961	„
Thon und Sand	14,762	„
	100,075	Proc.

D. Vergleichende Uebersicht

der drei untersuchten Pyrmonter Mineralquellen, in Betreff der im Wasser selbst nachweisbaren Bestandtheile. (In Bezug auf die nur im Ocker nachweisbaren Bestandtheile vergleiche die einzelnen Analysen.)

Gehalt an Granen im Pfunde = 7680 Gran.

		Trinkquelle	Brodelbrunnen	Helenenquelle
Schwefels.	Baryt	0,002281	0,002419	Spur
„	Strontian	0,027994	0,061148	0,033308
„	Kalk	6,089710	6,657331	7,527621

Schwefels. Kali	0,126605	0,122911	0,117512
Jodnatrium	0,000123	0,000008	Spur
Bromnatrium	0,000691	0,000591	0,000376
Salpetersaures Natron	0,001213	0,002865	0,004593
Chlorlithium	0,007634	0,002051	0,005476
Chlorammonium	0,016151	0,022011	0,025797
Chlornatrium	1,220206	1,390180	1,339116
Schwefelsaures Natron	0,321999	0,334802	0,278676
Borsaures Natron	Spur	Spur	Spur
Schwefelsaure Magnesia	3,481329	4,639188	3,778744
Phosphors. Thonerde Al^2O^3, PO^5	0,000645	0,002266	0,000699
„ Kalk $3\,CaO, PO^5$	0,000422	0,002918	0,001628
Zweifach-kohlens. Kalk	8,039839	9,576714	7,706738
„ Magnesia	0,616051	0,097567	0,583864
„ Eisenoxydul	0,591921	0,571246	0,281503
„ Manganoxydul	0,047624	0,057316	0,026558
Kieselsäure	0,244486	0,274844	0,238318
Organische Substanzen	Spuren	Spuren	Spuren
Summe	20,836524	23,818376	21,952527
Freie Kohlensäure	18,395635	19,085398	18,790356
Schwefelwasserstoff	starke Spur	Spur	kaum wahrnehmbare Sp.
Stickgas	gr. Menge	gr. Menge	gr. Menge
Leichter Kohlenwasserstoff	Spur	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	39,232159	42,903775	40,742883
Bei den Quellentemperaturen kommen auf 1000 C.C. dieser Wasser von der freien Kohlensäure als Gas	1271,1 C.C.	1323,7 C.C.	1303,5 C.C.
Von der freien und halbgebundenen Kohlensäure	1467,6 C.C.	1541,0 C.C.	1486,4 C.C.

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95. 2 u. 3.*) *B.*

Analyse der Quelle des Mauerbades in Augsburg.

Das Mauerbad besteht schon länger als 600 Jahre; seine Quelle, obwohl nahe beim Lechkanal, kommt mit demselben in keine Berührung, und hat, von der Witterung nicht beeinflusst, immer helles, klares Wasser. Dasselbe ist klar, von mildem Geschmacke und hat, direct in der Quelle geprüft, die stetige Temperatur von $8\frac{1}{2}$ °R. Lackmus und Curcuma erleiden dadurch keine Veränderung ihrer Farbe. Spec. Gew. 1,00062.

Die Zusammensetzung ist nach C. Eckert:

	In 16 Unzen		In 1000 Theilen	
Kali	0,223800	Gran	0,029140	Th.
Natron	0,146300	„	0,019050	„
Kalk	1,101900	„	0,143480	„
Magnesia	0,347620	„	0,045260	„
Ammoniumoxyd	0,074900	„	0,009750	„
Eisenoxydul	0,004212	„	0,000548	„

Organische Substanzen	0,093300	Gran	0,129336 Th.
Kieselsäure	0,122200	„	0,015910 „
Schwefelsäure	0,128200	„	0,016690 „
Lithion	0,033560	„	0,004376 „
Chlor	0,331500	„	0,043160 „
Salpetersäure	0,718400	„	0,093540 „
Phosphorsäure	0,058400	„	0,007620 „
Kohlensäure	2,332000	„	0,303650 „
Summe	6,616382	Gran	0,861504 Th.

oder wenn man die Basen, Säuren und das Chlor nach ihren Affinitäten mit einander verbindet und die Carbonate als doppelt-kohlensaure Salze berechnet:

	In 16 Unzen		In 1000 Theilen
Chlornatrium	0,276120	Gran	0,035950 Th.
Chlorkalium	0,344860	„	0,044900 „
Schwefels. Kali	0,009960	„	0,001297 „
„ Kalk	0,200170	„	0,026060 „
Phosphors. Kalk ($3\,CaO + PO^5$)	0,126730	„	0,016500 „
Salpetersaurer Kalk	1,090900	„	0,142044 „
Doppelt-kohlensaur. Kalk	1,503310	„	0,195700 „
„ Eisenoxydul	0,009400	„	0,001224 „
„ Magnesia	1,112384	„	0,144840 „
„ Ammoniumoxyd	0,201600	„	0,026250 „
„ Lithion	0,136100	„	0,017723 „
Freie Kohlensäure	0,416712	„	0,054260 „
Kieselsäure	0,122200	„	0,015910 „
Stickstoffhaltige organische Materie	0,993300	„	0,129336 „
Summe	6,543746	Gran	0,851994 Th.

(*Wittstein's Vierteljahrschr. Bd. 14. S. 161.*) *B.*

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Schillingsfürst (Bayern).

Die Mineralquelle entspringt in einem Thale des Forstdistrictes Dietrichsbuck, $^1/_4$ Stunde von Schillingsfürst. Das Thal ist gegen Ost, Süd und Südwest von Waldhöhen, gegen Norden von hügeligem Ackerland umschlossen und gegen West und Nordwest freiliegend. Die Temperatur der Quelle betrug am 15. August 1864 Mittags 1 Uhr 17°,5 C. Lufttemperatur 10° C., die Wassermenge per Minute 2,7 Liter.

Zufolge der chemischen Analyse von Max Zängerle enthält das Schillingsfürster Mineralwasser:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. zu 16 Unzen = 7680 Gran.
Schwefels. Kali	0,00086	0,00661
„ Natron	0,00710	0,05453
Chlornatrium	0,00811	0,06226
Kohlens. Natron	0,11762	0,90335
„ Kalk	0,13600	1,04448
„ Magnesia	0,01344	0,10322
„ Eisenoxydul	0,00467	0,03588
Kieselsäure	0,01150	0,08832
Phosphorsäure, Thonerde	Spuren	
Organische Materien	0,00763	0,05861
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	0,30693	2,35726
direct bestimmt	0,30750	2,36160
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,11747	0,90222
Kohlensäure, freie	0,01774	0,13629
Summe aller Bestandtheile	0,44214	3,39577.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	In 1000 Theilen	Im Pfde. = 7680 Gran
Schwefels. Kali	0,00086	0,00661
„ Natron	0,00710	0,05452
Chlornatrium	0,00810	0,06226
Doppelt-kohlens. Natron	0,16645	1,27833
„ Kalk	0,19584	1,50405
„ Magnesia	0,02048	0,15729
„ Eisenoxydul	0,00644	0,04949
Kieselsäure	0,01150	0,08832
Phosphorsäure, Thonerde	Spuren	
Organische Materien	0,00763	0,05861
Sumne der nicht flüchtigen Bestandtheile	0,42440	3,25948
Kohlensäure, freie	0,01774	0,13629
Summe aller Bestandtheile	0,44214	3,39577.

(*N. Repert. für Pharmac. Bd. 14. 1.*) *B.*

Eine neue Analyse der Waldquelle in Marienbad.

Lucka theilt nachstehend im Interesse der sehr nahen Verwandtschaft der Waldquelle in Marienbad mit dem Salzbrunnen im gleichnamigen Badeorte in Oberschlesien, die Analyse der von Ragsky vorgenommenen Untersuchung der Marienbader Waldquelle mit und lässt der leichteren Vergleichung halber mit der genannten auch die des Salzbrunnens hierneben erfolgen.

Es sind enthalten in 16 Unzen:

	der Waldquelle	des Salzbrunnens
Kohlensaures Natron . . .	7,673	8,81 Gran
Schwefels. Natron	8,153	3,98 „
„ Kali	1,496	—
Chlornatrium	2,821	1,12 „
Kohlens. Magnesia	3.011	1,00 „
„ Kalk	2,928	2,02 „
„ Eisenoxydul . . .	0,137	0,07 „
„ Lithion	0,041	—
Basisch phosphorsaurer Kalk	0,074	—
Kieselerde	0,778	0,24 „
Mangan und Strontian . .	Spuren	
Humusartige Materie sammt Verlust	0,073	—
Summe aller fixen Bestandtheile	27,185	18,23 Gran
Die Menge der Kohlensäure in 16 Unzen beträgt in Cubikzoll	26,214	40,00 „

Aus diesem Vergleiche geht im Allgemeinen hervor, dass die Waldquelle reicher an fixen Bestandtheilen, der Salzbrunnen reicher an freier Kohlensäure ist, der Gehalt an kohlensaurem Natron ist nur 7 : 8, der des Glaubersalzes dafür nur 8 : 4 = 2 : 1 — d. i. die Waldquelle hat doppelt so viel Glaubersalz als der Salzbrunnen, eben so ist das Verhältniss des kohlensauren Eisenoxyduls in beiden Quellen. (*Balneol. Skizzen 3. Reihe.*) *B.*

Chemische Analyse der Mineralquellen von Johannisbrunn in Mähren; von E. Ludwig.

Die Quellen entspringen auf einer Moorwiese, welche sich längs der Mora hinzieht. Am südlichsten Theile des Thales, in geringer Entfernung vom Flusse, entspringt die am längsten bekannte Quelle, der Johannisbrunnen, etwa 80 Klafter von dieser in nördlicher Richtung die Paulaquelle und in der Mitte zwischen beiden wurde im Herbste 1863 die „neue Quelle“ erbohrt.

Die Temperatur der Quellen ist durch alle Jahreszeiten sehr constant und ändert sich kaum mehr als um 1° R. Am 12. März 1864 wurden zu verschiedenen Tageszeiten bei verschiedenen Temperaturen der Luft die Temperaturen der Quellen bestimmt und constant für den Johannisbrunnen 7° R., für die neue Quelle 4°,8 R. und für die Paulaquelle 6° R. gefunden.

Die in den drei Quellen aufsteigenden Gasblasen bestehen aus reiner Kohlensäure. Das Wasser der Quellen ist im frischgeschöpften Zustande vollkommen krystallklar, besitzt angenehm säuerlichen, dabei etwas herben

Summe der fixen Bestandtheile	54,0266	Theile	41,4863	Gran
Die zur Bildung der doppeltkohlens. Salze erforderliche Menge Kohlensäure	14,6961	„	11,2850	„
Die freie absorbirte Kohlensäure	22,6610	„	17,4050	„
Summe aller wägbaren Bestandtheile . . .	91,3837	Theile	70,1763	Gran

nebst Spuren von Strontian.

Dem Volumen nach beträgt die freie, bloss absorbirte Kohlensäure in 10000 Raumtheilen bei der Quellentemperatur von 16°,4 Cels. 12097 Raumtheile. Die durch Abdampfen erhaltene Gesammtmenge der festen Bestandtheile ergab für 10000 Theile Wasser 54,2890 Theile, welche Zahl mit der sich aus den Einzelnbestimmungen ergebenden 54,0266 nahe übereinstimmt. Nach Jod, Brom, Fluor, Titansäure, durch HS fällbare Metalle, Ammoniak, Salpetersäure, Rubidium, Cäsium und organischen Substanzen wurde gesucht, sie konnten aber nicht aufgefunden werden. 100 Raumtheile des im Brunnen frei aufsteigenden Gases enthielten 98,63 Vol. CO^2, 0,98 Vol. N und 0,39 Vol. Sauerstoffgas. Das spec. Gewicht des Wassers fand Gottlieb = 1,00572. Schrötter, welcher die Quelle 1834 analysirte, fand ihr spec. Gew. = 1,00563, ihre Temperatur, welche sehr unabhängig von der Lufttemperatur ist = 16°,4 C. und ihre Ergiebigkeit zu 1880 österreich. Eimer binnen 24 Stunden. Nach den Beobachtungen des gegenwärtigen ersten Brunnenarztes des Kurorts Dr. Prasil ist die tägliche Quantität des aus dem Trichterrohre fliessenden Wassers der Constantinsquelle 806 österreich. Eimer.

Schrötter's Analyse der Constantinsquelle im Jahre 1834 hatte in 1 Civilpfde. ergeben:

19,2983	Gran	NaO, CO^2
2,7287	„	CaO, CO^2
3,2056	„	MgO, CO^2
0,6858	„	NaO, SO^3
14,2418	„	NaCl
0,4070	„	SiO^2
40,5672	Gran	Summe der fixen Bestandtheile.

H. Ludwig.

Analyse der Klausenquelle nächst Gleichenberg in Steiermark; von J. Gottlieb.

Die Klausenquelle (das Klausener Stahlwasser) zeigt bei einer Luftwärme von 22° C. die Temperatur 10°,5 C. Es perlt nur schwach, ist ungemein klar und zeigt einen

eigenthümlichen, eisenhaft schrumpfenden, aber nicht unangenehmen Geschmack. Einen Unterschied zwischen dem spec. Gewichte des Klausener Stahlwassers und des destillirten Wassers konnte Gottlieb nicht finden. Ritter von Holger, welcher dieses Wasser 1829 untersuchte, wollte Lithion darin gefunden haben. Gottlieb suchte vergebens danach; eben so wenig konnte er darin Titansäure, Fluor, Brom, Jod, Borsäure, Salpetersäure, Ammoniak, noch durch HS fällbare Metalle darin finden.

10000 Theile der Klausenquelle enthalten:		1 Civilpfd. (7680 Gran) derselben enthalten:	
Schwefelsaures Kali	0,0695 Theile	0,0533	Gran
„ Natron	0,1100 „	0,0844	„
Phosphorsaures Natron . . . . (2 NaO, HO, cPO^5)	0,0148 „	0,0113	„
Chlornatrium	0,0019 „	0,0014	„
Einfach-kohlens. Natron . . .	0,1464 „	0,1124	„
„ Eisenoxydul .	0,1037 „	0,0797	„
„ Kalk	0,2357 „	0,1811	„
„ Talkerde . .	0,0590 „	0,0454	„
Normale phosphorsaure Thonerde	0,0098 „	0,0075	„
Kieselerde	0,7127 „	0,5474	„
Summe der fixen Bestandtheile	1,4635 Theile	1,1239	Gran
Die zur Bildung der doppelt-kohlensauren Salze erforderliche Kohlensäure	0,2472 „	0,3797	„
Die frei absorbirte Kohlensäure	18,5965 „	14,0923	„
Summe aller wägbaren Bestandtheile	20,3072 Theile	15,5959	Gran

nebst Spuren von Mangan, Baryt, Strontian und organischer Substanz.

Dem Volumen nach beträgt die freie, bloss absorbirte Kohlensäure bei der Quellentemperatur von $10^0,5$ C. für 10,000 Raumtheile 9720 Vol. Die festen Bestandtheile der Klausenquelle enthalten in 100 Theilen 8,21 Th. kohlensaures Eisenoxydul und die bedeutende Menge von 52,98 Th. Kieselerde. (*Wien. Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. XLIX. Bd. III. Heft. II. Abth. S. 351 — 367.*) *H. Ludwig.*

Chemische Analyse der Heilquelle zu Müllaken in Oberösterreich.

Ausgeführt in Redtenbacher's Laboratorium von Anton Effenberger.

Temperatur des Wassers 7^0 R. Spec. Gew. = 1,0002. 10,000 Theile des Wassers enthalten:

SO^3	Cl	CO^2	SiO^2	FeO	Al^2O^3
0,130	0,051	2,247	0,343	0,005	0,006

CaO	MgO	KO	NaO	org. Substanz
0,413	0,157	0,105	0,033	0,340

Auf Salze berechnet enthalten 10,000 Th. Wasser:

0,190	Theile	KO, SO^3
0,084	„	NaCl
0,076	„	CaO, SO^3
0,682	„	CaO, CO^2
0,329	„	MgO, CO^2
0,008	„	FeO, CO^2
0,006	„	Thonerde Al^2O^3
0,343	„	Kieselerde SiO^2
0,340	„	organische Substanz
1,772	„	freie Kohlensäure
2,080	Theile	Summe der fixen Bestandtheile gefunden im Ganzen
2,058	„	Summe der fixen Bestandtheile aus den Einzelbestandtheilen berechnet.

(*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. III. Heft. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 252—255.*)

H. Ludwig.

Analyse des Jodquellensalzes von Hall in Oberösterreich.

Ausgeführt von Anton Effenberger im chemischen Laboratorium des Prof. Redtenbacher.

Dieses Salz wird nach Angabe der Badeverwaltung zu Hall durch vorsichtiges Abdampfen des Haller Jodwassers erhalten; es ist sehr hygroskopisch, von etwas bräunlicher Farbe und riecht deutlich nach Jod. Beim Lösen desselben in Wasser bleiben 0,42 Proc. unlösliche Bestandtheile zurück, welche braun gefärbt sind und Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Kohlensäure und organische Substanz enthalten. Das davon befreite Salz giebt eine bräunlich-gelb gefärbte, nach Jod riechende wässerige Lösung.

100 Grm. solchen Jodquellensalzes enthalten:

Na	K	Ca	Mg	Cl	Br
37,21	0,73	0,51	0,43	59,02	0,28

J	Unlösliches	Summe
0,23	0,42	98,83

Auf Salze berechnet:

KCl	NaCl	CaCl	MgCl	MgBr	MgJ
1,39	94,59	1,43	0,08	0,32	0,26

MgO, CO^2	Unlösliches	Summe
1,20	0,42	99,69

Zur Vergleichung theilt Effenberger die im Jodwasser von Hall selbst gelösten Salzmengen nach der Analyse von Dr. Kauer mit.

100 Grm. Salze des Jodwassers enthalten hiernach:

KCl	NaCl	H^4NCl	CaCl	MgCl	MgBr
0,30	92,82	0,55	3,06	1,85	0,44

MgJ	FeO, CO^2	Al^2O^3	SiO^2	Summe
0,32	0,03	0,11	0,19	99,67

Die relativen Mengen der wichtigsten Bestandtheile im Haller Jodquellensalze bieten also im Vergleich zu denen des Haller Jodwassers keinen wesentlichen Unterschied dar. (*Wiener Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. LI. Bd. IV. u. V. Heft. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 521—525.*) *H. Ludwig.*

Eine lithionreiche Mineralquelle in England

ist in der Nähe von Redrouth in Cornwall entdeckt worden; sie hat eine Temperatur von 50°; spec. Gew. 1,007 bei 15 Proc. und liefert innerhalb 24 Stunden 400 Kilogrm. Chlorlithion. Sie enthält nach W. A. Miller in 1 Gallone (4,543 Liter):

	Grains
Chlorkalium	14,84
Chlorlithium	26,05
Chlornatrium	363,61
Chlormagnesium	8,86
Chlorcalcium	212,17
Schwefels. Kalk	12,17
Kieselsäure	3,65
	645,45

nebst Spuren von Chlorcäsium, Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Ausserdem 8,91 Cubikzoll Gas, bestehend in 1,89 Kohlensäure, 1,72 Sauerstoff und 5,30 Stickstoff. (*Kosmos. — Chem. Centrbl. 1865. 34.*) *B.*

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Wässern.

C. Weltzien bedient sich folgender Methode: Das zu untersuchende Wasser wird eingedampft, durch vorsichtigen Zusatz von Natroncarbonat der Kalk und die Magnesia als Carbonate gefällt und die vorhandenen Kalk- und Magnesianitrate in Natronnitrat übergeführt, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit fein vertheiltem Kupfer (aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt) gemengt. Dann füllt man das Gemenge in eine Verbrennungsröhre und bestimmt nach bekannter Methode den Stickstoff als Gas. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII. 215—219.*) *G.*

Vergiftung durch Application von Jodtinctur auf die Haut.

Ein indischer Emigrant, 17 Jahre alt, hatte einige Drüsen in der Gegend der Ohrspeicheldrüse geschwellt. Man machte auf der kranken Partie eine Bepinselung mit einer starken Solution von Jodtinctur. 5 Stunden darnach hatte der Patient Erbrechen und flüssige, gelbe Darmentleerungen. Am folgenden Morgen zeigte er alle Symptome des Jodismus. Puls klein und schnell, Angst, heftiger Durst, ein Gefühl von Brennen im Unterleibe, Erbrechen, Diarrhöe, Harnverhaltung.

Ungeachtet der gewöhnlichen Behandlung mit Opiaten, Amylon etc. trat der Tod 30 Stunden nach der Anwendung der Tinctur ein. Der Leichenbefund zeigte nichts Bemerkenswerthes, die Blase enthielt nur 45 Grm. Jodspuren zeigenden Harn. (*Med. Times. — Bull. génér. de thérap. — Ztschr. des allg. österr. Apoth.-Ver. 1865. 11.*) *B.*

Ueber eine neue Eigenschaft des Schwefels.

Schon früher haben Moutier und Dietzenbacher darauf aufmerksam gemacht, dass Schwefel, mit $^1/_{400}$ Jod erhitzt, nach dem Erkalten weich, plastisch und in Schwefelkohlenstoff zum grössten Theile unlöslich wird. In neuerer Zeit haben dieselben beobachtet, dass der Schwefel auch durch verschiedene organische Körper, wie Naphthalin, Paraffin, Kreosot, Campher, Terpenthinöl in gleicher Weise modificirt wird, wie durch Jod. Schwefel mit einer

zwischen $^1/_{400}$ und $^1/_{600}$ seines Gewichtes schwankenden Menge dieser verschiedenen Substanzen wurde erhitzt und dann in dünner Schicht auf einer Porcellanplatte ausgegossen. Nach dem Erkalten hat man einen weichen, schwarzen, plastischen und ductilen Teig, welcher nur sehr langsam den Zustand des harten und spröden Schwefels wieder annimmt. Spuren von Campher führen diese Modification leicht herbei. So gering auch die Menge des angewendeten Camphers sein mag, so hält der Schwefel doch noch weit weniger davon zurück. Wird solcher Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so bleibt ein unlöslicher Rückstand, dessen Gewichtsmenge bis zu $^2/_3$ von der des Schwefels steigen kann und es krystallisiren dunkelrothe Octaëder von Schwefel aus.

Fettes Oel und Wachs liefern hingegen einen weichen Schwefel, welcher in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich ist.

Die Temperatur, bis zu welcher der Schwefel erhitzt werden muss, um diese Modificationen zu bilden, hängt von der Natur der ihm zuzusetzenden Substanzen ab. Der Campher ruft diese Modification des Schwefels bei einer Temperatur von 230° C. hervor. Naphthalin und Terpenthinöl aber bewirken diese Modification erst bei einer weit höheren Temperatur.

Von der Ansicht ausgehend, dass bei dieser Modification des Schwefels der Kohlenstoff der organischen Substanz die Hauptrolle spielt, untersuchten Moutier und Dietzenbacher auch die Wirkung des Kienrusses, der Zuckerkohle und der Holzkohle auf den Schwefel, indem 1 Th. Kohle mit 1000 Th. Schwefel erhitzt wurde. Dieser Versuch gab ein gleiches Resultat, wie bei den vorhergehenden Versuchen: einen weichen plastischen, in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslichen Schwefel. Der Kohlenstoff modificirt die Eigenschaften des Schwefels bei einer Temperatur von 270° C. Erhitzt man bei dieser Temperatur in dem Oelbade reinen Schwefel und gleichzeitig mit Kohlenstoff versetzten Schwefel, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied; der reine Schwefel bildet eine zähe, fadenziehende, der kohlehaltige Schwefel dagegen eine sehr dünne Flüssigkeit. (*Compt. rend. — Dingl. polyt. Journ. Bd. 176.*) *B.*

Das Verhalten des Schwefels und der schwefligen Säure zu Wasser bei hoher Temperatur.

C. Geitner hat gefunden, dass die in Wasser gelöste schweflige Säure sich schon bei 170° bis 180° in Schwefel und Schwefelsäure zersetzt, und zwar nicht allein bei concentrirter Lösung, sondern sogar noch bei einer Verdünnung von 1 Vol. mit SO^2 bei 0° gesättigten Wassers mit dem zwanzigfachen Volumen reinen Wassers. Im letzteren Falle war die Zersetzung bereits nach zwei Stunden vollständig, im ersteren erst nach vielen Tagen. Die zugeschmolzene Röhre, in welcher die Erhitzung vorgenommen war, wird dabei stark angegriffen und giebt beim Oeffnen einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Das Auftreten dieses Gases rührt daher, dass der Schwefel schon bei 100° auf Wasser zersetzend einwirkt und Schwefelwasserstoff bildet.

Der Schwefel scheidet sich beim Zerfallen der schwefligen Säure stets in geschmolzenen Tropfen aus. Sind noch Metalle zugegen, so entstehen Schwefelmetalle. Der Verfasser hat das Verhalten der einzelnen Metalle genauer studirt.

Eisen mit schwefliger Säure bei 200° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, liefert messinggelbe Krusten von Schwefeleisen, während in Lösung neben schweflig- und unterschwefligsaurem Eisenoxydul auch viel schwefelsaures enthalten war. Die gelben Krusten verhielten sich ganz wie Schwefelkies. Eisenoxydul gab unter gleichen Verhältnissen krystallinische Krusten von Schwefeleisen, welche unter dem Mikroskope deutlich die Flächen des Octaëders und Würfels zeigten. Noch deutlicher bilden sich die Krystalle bei der Behandlung von Basaltpulver mit schwefliger Säure. Zink gab nur amorphes Schwefelzink, Schwefel und schwefelsaures Zinkoxyd. Nickel lieferte Krystalle von der Zusammensetzung Ni^3S^4; Kobalt amorphes Schwefelmetall und Schwefel; Cadmium amorphes Schwefelmetall und spiessförmige, so wie sechsseitig säulenförmige Krystalle; Zinn Zinnoxydhydrat, Einfach- und Doppelt-Schwefelzinn; Blei kein Schwefelblei, sondern nur Schwefel und schwefelsaures Bleioxyd; Wismuth nur geringe Mengen von Schwefelwismuth. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Kupfer. Es erfolgt hierbei keine Abscheidung von Schwefel, sondern es bildet sich nur eine kleine Menge von Schwefelkupfer, die sich nur langsam vermehrt. Selbst nach vierwöchentlichem Erhitzen

von Kupfer mit schwefliger Säure war die letztere noch nicht vollständig zersetzt. Es war freie Schwefelsäure vorhanden, aber nur eine kleine Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd in Lösung.

Quecksilber wird von schwefliger Säure wenig angegriffen, die Säure zersetzt sich unter Ausscheidung von Schwefel und das Metall überzieht sich nur mit einer dünnen braunen Haut von Schwefelquecksilber. Silber, ähnlich behandelt, giebt Schwefelsilber, welches unter dem Mikroskope deutlich die verzerrten Formen des natürlichen Silberglanzes zeigt. Dieselben Krystalle wurden aus schwefliger Säure und salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Gold und Platin bleiben, mit schwefliger Säure erhitzt, unverändert. Arsen scheidet in der schwefligen Säure Schwefel ab, verändert sich aber nicht in Schwefelmetall, wogegen arsenige Säure neben Schwefelsäure in Lösung geht. Antimon giebt kleine Krystalle, die unter dem Mikroskope als ein Aggregat spiessförmiger Krystalle erscheinen, wie solche für das natürlich vorkommende Grauspiessglanzerz charakteristisch sind.

Es wurde auch der Versuch gemacht, durch Einwirkung der schwefligen Säure auf die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk krystallisirte schwefelsaure Salze hervorzubringen. Es gelang dies aber nur beim Kalk. Interessant ist es, dass bei diesen Versuchen die Flüssigkeit, sobald sie über 150° erhitzt wurde, sich blau färbte, die blaue Farbe aber beim Erkalten wieder verlor. Doch lieferten alle Experimente, die blaue Farbe zu fixiren und Ultramarin auf flüssigem Wege darzustellen, ein negatives Resultat. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 350—365.*) *G.*

Ueber die Verbindung der Schwefelsäure mit der chlorsalpetrigen, der salpetrigen und Untersalpetersäure.

1. Die unter den dampfförmigen Zersetzungsproducten des gelinde erwärmten Königswassers befindliche chlorsalpetrige Säure, welche mit mehren flüchtigen Chlormetallen krystallisirbare Verbindungen eingeht, kann nach R. Weber mit wasserfreier Schwefelsäure zu einer nach einer einfachen Formel zusammengesetzten, krystallinischen weissen Verbindung vereinigt werden. Zur Darstellung derselben verfährt man auf folgende Weise. In einem kleinen Kölbchen mit abgeschliffenem Rande fängt

man die aus starkem Vitriolöl entwickelten Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf, wendet zur Kühlung des Kolbens nur kaltes Wasser, nicht Eis an und erhält dann die wasserfreie Schwefelsäure als Flüssigkeit, welche beim Erkalten in zugeschmolzenen Gefässen erstarrt und krystallisirt. In das die noch flüssige Säure enthaltende, von aussen gut gekühlte Kölbchen lässt man die durch Erwärmen von Königswasser erzeugten Dämpfe, nachdem man sie zuvor mittelst Chlorcalcium entwässert hat, eintreten, indem man das Zuleitungsrohr durch eine Oeffnung in der Glasplatte einführt, mit der man den Kolben möglichst dicht verschliesst. Die Verbindung findet unter sehr energischer Wärmeentbindung statt, so dass man den Zutritt des Dampfes der chlorsalpetrigen Säure mässigen und für gute Abkühlung sorgen muss. An den Wandungen des Kolbens fliesst eine Flüssigkeit von öliger Consistenz herab. Wenn die Heftigkeit der Einwirkung nachlässt und der Inhalt des Kolbens mehr und mehr erkaltet, so wird die Masse fest und über ihr verbleiben Dämpfe von chlorsalpetriger Säure, welche von der durch die erzeugte Verbindung eingeschlossenen, noch unverbundenen Schwefelsäure nur schwer absorbirt werden. Alsdann muss man gelinde erwärmen und auf die geschmolzene Masse die Dämpfe der chlorsalpetrigen Säure noch längere Zeit einwirken lassen. Wenn gelbrothe Dämpfe über der bei gelinder Wärme geschmolzenen Masse sich erhalten, so ist die Absorption beendigt.

Die auf diese Weise erzeugte Verbindung ist weiss, blätterig krystallinisch, sie erinnert im Aeussern an Stearinsäure; sie ist unzersetzt schmelzbar und färbt sich in der Wärme gelb. An der Luft wird sie bald feucht, mit Wasser zerlegt sie sich unter Bildung von Salzsäure, Schwefelsäure, Stickoxyd etc.

Die Analyse ergab 22,04 — 21,60 Cl und 56,45 — 57,49 SO^3. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird daher nach R. Weber durch die Formel

$$NO^2Cl + 2\,SO^3$$

ausgedrückt, nach welcher der Gehalt an Chlor und Schwefelsäure sich berechnet auf:

Chlor	24,32
Schwefelsäure.....	55,04.

Den Ueberschuss an SO^3 erklärt Weber aus der Schwierigkeit, die Schwefelsäure vollständig zu sättigen, so wie zu verhindern, dass geringe Mengen von Wasser absorbirt werden.

Zur Bestätigung der obigen Formel wurden Bestimmungen über die Menge des an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoffs (resp. Chlors) unternommen und hierbei in derselben Weise verfahren, wie bei der Untersuchung der Verbindungen der chlorsalpetrigen Säure mit Chlormetallen. Die Verbindung, in einem engen Röhrchen befindlich, wurde in einen Kolben gebracht, in dem eine durch Schwefelsäure und Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenvitriol sich befand. Die Luft war durch Kohlensäure verdrängt. Die durch den übertragenen Sauerstoff nicht oxydirte Menge des Eisenvitriols wurde mit übermangansaurem Kali titrirt. Auf diese Weise ergab sich, dass die von der Verbindung abgegebene Menge des Sauerstoffs 5,2 — 5,6 Proc. betrug, während obige Formel 5,5 Proc. verlangt. Hieraus folgt, dass die Verbindung chlorsalpetrige und nicht etwa Chloruntersalpetersäure enthält.

2. Die durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd entwickelte Untersalpetersäure wird von wasserfreier Schwefelsäure unter starker Erhitzung aufgenommen und es entsteht eine ölige gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten weisse, krystallinische Krusten bildet. Ist die Schwefelsäure, unter schliesslicher gelinder Erwärmung, möglichst gesättigt, so erhitzt man das Product in einem langen Reagensglase zum Sieden; es entwickelt sich Sauerstoff und unter gleichzeitiger Entbindung von Untersalpetersäure bilden intensiv gefärbte Dämpfe einer neuen Verbindung, welche in den kälteren Theilen des Glases condensirt wird. Diese ist bei hoher Temperatur flüssig und gelb gefärbt, wird beim Erkalten heller, erstarrt und bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine harte, krystallinische, weisse Masse; sie absorbirt schnell Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser unter Entbindung von Stickoxydgas leicht auf, wobei sich Schwefelsäure und Salpetersäure bilden. Die Analyse ergab 72,11 bis 72,72 SO^3 und 7,1 an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoff. Diese Zahlen führen zu der Formel: $NO^3 + 2SO^3$ (ber. 67,84 SO^3 und 6,8 übertragbarer O). Auch hier ist die gefundene Menge Schwefelsäure grösser als die berechnete, welchen Umstand Weber auf dieselbe Weise erklärt wie oben.

Diese Verbindung stimmt in Eigenschaften und Zusammensetzung mit der von Provostaye durch Einwirkung von flüssiger schwefliger Säure auf Untersalpeter-

säure erhaltenen überein, dessen Darstellungsmethode sehr gefährlich ist, da oft Detonation erfolgt.

3. Um die Verbindung der Schwefelsäure mit Untersalpetersäure darzustellen, muss man bei der Sättigung der Schwefelsäure mit letzterer eine stärkere Erhitzung vermeiden. Das nach langer Einwirkung möglichst gesättigte Product hat die Beschaffenheit der oben beschriebenen Verbindung. Die Analyse ergab 66,49 — 66,03 SO^3 und 10,6 — 10,5 übertragbaren O, woraus sich die Formel $NO^4 + 2\,SO^3$ ableitet (ber. 63,53 SO^3 und 12,7 übertragbarer O). Wahrscheinlich ist dieser Körper ein Gemisch von $NO^3, 2\,SO^3$ mit $NO^5, 2\,SO^3$, welche letztere Verbindung beim Erhitzen zersetzt wird und durch Abgabe von 2 O in $NO^3, 2\,SO^3$ übergeht. (*Poggend. Ann. Bd. 123. 1864. — Chem. Centrbl. 1865. 5.*) *B.*

Ueber Schwefelwasserstoffentwickelung.

Nach L. C. Levoir in Delft geben alle constanten Apparate für die Enwickelung dieses Gases nach kurzem Gebrauche schlechte Wirkung. Meistens ist dies der Krystallisation, der Diffusion des Gases durch die Flüssigkeit nach der Luft oder dem wiederholten Zurücktreten der meist gesättigten Säure zuzuschreiben. Lässt man die Apparate intermittirend wirken, so bedeckt sich das Schwefeleisen mit einer Art basischen Oxydsalzes, das nicht mehr in Schwefelsäure löslich ist. Die ganze Entwickelung wird dann gehemmt.

Wenn man in diesem Falle das Schwefeleisen mit Wasser abspült und im feuchten Zustande starke Kali- oder Natronlösung darauf einwirken lässt, so verbessert es sich; mit Säure giebt das Schwefeleisen dann wiederum regelmässige Entwickelung. Auch eine Art passives Schwefeleisen kann durch Kali wieder gut gemacht werden. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 94. 3.*) *B.*

Einfache Gewinnungsweise des Selens aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäure-Fabriken.

Bei Böttger's Untersuchungen von Bleikammerschlamm auf Thallium aus Schwefelsäure-Fabriken, die statt des Schwefels Schwefelkiese, Kupferkiese und Blende verarbeiten, fand derselbe, dass mehre Sorten vermuthen liessen, dass sie nicht unbedeutend selenhaltig seien, weshalb sein Streben dahin gerichtet war, ein Verfahren

aufzufinden, das Selen auf eine möglichst einfache und ökonomische Weise aus jenem Schlamme abzuscheiden. Durch Benutzung der bekannten Eigenschaft des neutralen schwefligsauren Natrons, Selen mit grosser Leichtigkeit aufzulösen, ist dieses Böttger vollkommen gelungen. Kocht man solchen, dem grössten Theile nach gewöhnlich aus schwefels. Bleioxyd, freiem Schwefel, arseniger Säure u. s. w. bestehenden, gut ausgewaschenen und nur noch schwach sauer reagirenden Schlamm mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsauren Natron anhaltend, bis derselbe eine seines Schwefelbleigehalts wegen ganz schwarze Farbe angenommen hat, bringt hierauf das Ganze auf ein doppeltes Papierfilter und lässt das Filtrat tropfenweise auf ein untergestelltes, mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäss einfallen, so sieht man das Selen momentan in zinnoberrothen dicken Flocken sich abscheiden. Gehörig ausgetrocknet, schrumpfen diese Flocken zu einer dichten schwärzlich-braunen Masse zusammen, die sich durch ihren Schmelzpunct, ihre Sublimirbarkeit und sonstigen Eigenschaften als ganz reines Selen zu erkennen giebt.

Der selenreichste Schlamm ist der in der Fabrik des Herrn Fickentscher in Zwickau bei der Verarbeitung einer in dortiger Gegend vorkommenden Art schwarzer Blende in den Bleikammern sich massenhaft anhäufende Bodensatz. (*Jahresber. des phys. Ver. zu Frankf. a. M.*)

B.

Spontane Oxydation des amorphen Phosphors;

von Groves.

Vom amorphen Phosphor wird bekanntlich angegeben, dass er sich gegen den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur indifferent verhalte. Groves hat das Gegentheil bemerkt, indem eine Portion, in einer schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt, zum Theil sich in ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure verwandelt hatte, das in flüssiger Schicht den nicht oxydirten Rest überdeckte. Ein Gleiches haben auch schon Andere beobachtet; es beruht dies wahrscheinlich auf einem Gehalt des amorphen Phosphors an gewöhnlichem Phosphor. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 12. June 1. 1865. p. 643.*) *Wp.*

Mittel, um die schädlichen Wirkungen der Phosphordämpfe in den Zündhölzchen-Fabriken zu verhindern.

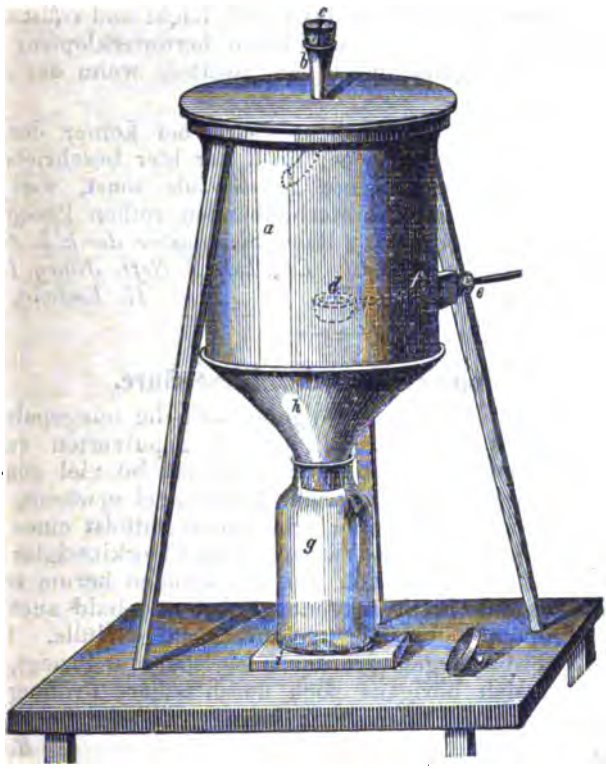
In der Fabrik von Black und Well in London werden ungefähr täglich 6 Millionen Zündhölzchen fabricirt. Um nun den nachtheiligen Wirkungen der Phosphordämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter entgegen zu wirken, bedient man sich des von Letheby vorgeschlagenen Terpenthinöls, indem durch die Anwesenheit desselben in der Luft, selbst in geringer Menge, die freiwillige Verbrennung des Phosphors verhindert und ohne Zweifel auch die Wirkung der bereits gebildeten Phosphordämpfe aufgehoben wird. Die mit dem Eintauchen der Zündhölzchen in die Phosphormasse beschäftigten Arbeiter tragen in der genannten Fabrik ein Blechgefäss auf der Brust, welches mit Terpenthinöl gefüllt ist, und in der That sollen dadurch die Krankheitsfälle bedeutend vermindert sein; es wäre jedenfalls wünschenswerth, die Benutzung dieses Mittels in allen derartigen Fabriken einzuführen. (*Ann. des mines. Tom. V. p. 1. — Dingl. Journ. 2. Dec.-Hft. 1864. p. 429.*) *Bkb.*

Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids;

von A. Graf Grabowski.

In der nebenstehenden Zeichnung ist *a* eine unten offene Trommel, 14 Zoll hoch und 12 Zoll weit, aus verzinntem hartgelötheten Eisenblech. Sie wird an einem vorspringenden Rande von einem hölzernen Gestelle getragen und hat einen innen geknickten, etwa 1 Zoll weiten Schornstein *b*, den man während der Verbrennung mittelst eines durchbohrten Korkes *c* verengern kann. *d* ist ein kupferner Löffel, dessen eiserner Stiel in einem Holzpfropfen *e* festgesteckt ist. Dieser seinerseits passt in die viereckige $1\frac{1}{2}$ Zoll weite Tubulatur *f* der Trommel *a*. *g* ist ein Glasgefäss, in das ein weitmündiger blecherner Trichter *h*, der oben etwa $\frac{1}{4}$ Zoll weiter ist als die Trommel, genau passt. Durch Wegnahme des Brettchens *i* kann die Spalte zwischen *a* und *h* vergrössert werden, wenn die entsauerstoffte Luft, die dann bei *c* entweicht, erneuert werden soll.

Beim Beginn der Operation wird der Löffel mittelst der Spirituslampe erhitzt und der in die Glasbüchse hin-



eingepasste Trichter möglichst schliessend an die Trommel gestellt. Der in Stücken geschnittene, gut abgetrocknete Phosphor wird jetzt mit der Zange eingetragen, indem man den heissen Löffel, am Pfropfen fassend, der Tubulatur nähert, ein Phosphorstück hineinbringt, darauf den Löffel in seine frühere Lage zurückbringt. Der Gang der Verbrennung kann von Zeit zu Zeit durch die Tubulatur beobachtet werden. Den Luftzutritt regelt man mittelst Senkung des Trichters und Lüftung des Korkes im Schornstein.

Nur anfangs, bevor die Trommel warm geworden ist, quillt etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trichter und Trommel; die aus dem Schornstein austretende Dampfmenge ist, wenn man mit der Erneuerung der Luft wartet, bis der Phosphor abgebrannt ist, ganz unbeträchtlich.

später gelinde zu erwärmenden Kolben zu erhitzen. Das in einer erkälteten Vorlage aufgefangene Destillat enthält Chlorpropylen, gemischt mit Aceton, Chlorwasserstoffsäure, ein wenig Phosphoroxychlorür und Chloracetolmethylür $C^6 H^6 Cl^2$. Man wäscht ein oder zwei Mal mit kaltem Wasser und trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium. Das so erhaltene Product kann ohne Weiteres zur Darstellung von Allylen C^6H^4 benutzt werden. Das Chloracetolmethylür ist grösstentheils im Kolben, mit Phosphoroxychlorür gemengt, zurückgeblieben. Man trennt es, indem man den Inhalt des Kolbens mit viel Wasser mischt. Nach vollständiger Zersetzung des Oxychlorürs decantirt man das Methylchloracetol, wäscht wiederholt mit Wasser und trocknet. Behandelt man es mit alkoholischem Kali, so geht es unter Verlust von HCl in Chlorpropylen über; allein man kann es auch direct zur Darstellung von Allylen benutzen, wenn man es mit einer hinreichenden Menge Natriumäthylat behandelt. (*Compt. rend. T. 59. — Chem. Centrbl. 1865. 19. — Will's Jahresber. 1865. S. 491.*) *B.*

Glycerin als Haarpomade gegen Kleienflechten.

Kletzinsky hat die Erfahrung gemacht, dass eine sehr häufige Erkrankung der Kopfhaut, die vielleicht ursächlich mit dem Ausfallen der Haare zusammenhängt, nämlich die eigenthümliche Kleienflechte, die rasche Abschuppung der Epidermis, durch nichts schneller beseitigt wird, als durch Einreiben der Haare mit Glycerin. Der Erfolg soll in allen Fällen gesichert und fabelhaft schnell sein, gegenüber allen sonstigen heroischen Mitteln der Medicin. Da das Glycerin sich sehr leicht parfümiren lässt, so ist damit eine neue Anwendung dieses Mittels constatirt. Hierzu kommt noch, dass das Glycerin ganz vorzüglich andere Stoffe auszieht. Gegen Haarwuchsmittel mit Zusatz von Cantharidentinctur spricht sich Kletzinsky wegen der schädlichen Einwirkung auf den menschlichen Organismus entschieden aus, obgleich es wahr ist, dass das Cantharidin durch seine Reizung die Circulation in der Kopfhaut erregt. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass das vegetabilische Reich ein Mittel liefert, welches allerdings minder schnell, aber ähnlich wirkt und jeder Gefährlichkeit entbehrt; das ist der Cayenne- oder spanische Pfeffer. Die rothen Hülsen desselben mit ihrem scharlach-

rothen Weichharze besitzen ein brennendes Princip, und dieses Weichharz ist in hohem Grade in erwärmtem Glycerin auflöslich. Wenn man daher Glycerin mit den Schoten des Cayennepfeffers digerirt, kann man auf diese Weise bedeutende Mengen des Weichharzes lösen.

Das Glycerin nimmt eine Granatfarbe an und parfümirt, hat man ein Pflegemittel, das dem Haare einen solchen Grad von Schmiegsamkeit giebt, wie kein Fett es vermag. (*Münch. ärztl. Intell.-Bl. 1864.*) *B.*

Das auf obige Weise von Kletzinsky als haarwuchsbefördernd empfohlene Glycerinpräparat habe ich nach folgenden Verhältnissen dargestellt:

Rcp. Piper. hispanic. s. semin.
minutim incis. ℥j
Glycerini ℥vjjj
digere per 3 dies leni calore
tune exprime et adde
Ol. odorat. q. s.
M. *B.*

Monosulfomilchsäure.

Zur Darstellung der Monosulfomilchsäure wird nach C. Schacht das durch Destillation eines Gemenges von milchsaurem Kalk und Phosphorpentachlorid erhaltene Product, welches aus Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid besteht, nach der Zersetzung mit Wasser in der Kälte mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann auf je 1 Mol. verbrauchten milchsauren Salzes 1 Mol. Kaliumsulfhydrat hinzugesetzt und nach hinreichendem Abdampfen vier bis fünf Stunden lang im Oelbade etwas über 100° erhitzt. Dabei findet folgende Reaction statt:

$$C^6H^4O^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 = KCl + C^6H^4O^2\left\{\begin{matrix}O^2\\KH\end{matrix}\right.{}^2.$$

Die mit Wasser verdünnte Masse sättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, verjagt das Schwefelwasserstoffgas, verdünnt stark und fällt aus schwach ammoniakalischer Lösung mit essigsaurem Bleioxyd. Der erhaltene, mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird dann mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die Flüssigkeit, um die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und nun nach Zusatz von Wasser in der Hitze mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Phosphorsaurer Baryt fällt heraus, während das Barytsalz der neuen Säure in Lösung bleibt, welches man durch essig-

saures Bleioxyd in das Bleisalz verwandelt, das dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Die gereinigte Monosulfomilchsäure krystallisirt in breiten, besenartig zusammengefügten Nadeln, schmilzt unter 100° unzersetzt, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether auf und wird durch nicht überschüssige Salpetersäure zu Propionschwefelsäure oxydirt. Das Kalisalz ist sehr hygroskopisch, das in blumenkohlartigen Massen krystallisirende Barytsalz dagegen bleibt bei 100° getrocknet unverändert.

Wenn man das oben erwähnte Gemenge aus Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kali und nach dem Zusetzen von Kaliumsulfhydrat mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass das entstandene Kalisalz der Sulfosäure allein zerlegt wird, so erhält man die letztere als ölige Schicht, die durch Schütteln mit Aether, Destilliren desselben und schliessliches Trocknen im Vacuum gereinigt werden kann. Die Zusammensetzung dieser Säure ist $\begin{matrix}(C^6H^4O^2)^2\\H^2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O^4\\S^2\end{matrix}$ und wird vom Verfasser Monosulfodilactinsäure genannt. Wahrscheinlich entsteht sie aus der Monosulfomilchsäure durch Freiwerden von Schwefelwasserstoffgas:

$$\left(\begin{matrix}C^6H^4O^2\\H^2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}\right)^2 - 2\,HS = \begin{matrix}(C^6H^4O^2)^2\\H^2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O^4\\S^2.\end{matrix}$$

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bildet diese Säure unter Aufnahme von 3 At. Sauerstoff eine neue Säure von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}S^2O^2\\(C^6H^4O^2)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^8$$

d. h. Dipropionschwefelsäure. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 1—6.*) *G.*

Ueber den Propyl- und Butyraldehyd.

A. Michaelson's Versuche haben Piria's und Limpricht's Beobachtungen, dass man durch trockene Destillation von ameisensaurem und buttersaurem Kalk Butyraldehyd erhalten könne, bestätigt, aber nach Michaelson bildet sich dabei zu gleicher Zeit auch Propylaldehyd. Ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten ameisensauren und buttersauren Kalks wurde in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Das trockene Gemenge wurde dann in kleine Retorten gebracht, welche mit einem Kaliapparate in Ver-

bindung standen. Schon bei ziemlich niedriger Temperatur begann die Flüssigkeit zu destilliren. Man erhöhte dann die Hitze allmälig zum Rothglühen, wo die Destillation aufhörte. Während dieser Operation entwickelte sich eine reichliche Menge von Gas, das Destillationsproduct wurde gesammelt, mit Bleioxyd behandelt, mit Chlorcalcium zusammengebracht und dann destillirt. Bei 62° begann es zu sieden und ungefähr $^2/_3$ der gesammten Menge blieben, als die Temperatur auf 90° gestiegen war, in der Retorte zurück.

Propylaldehyd = $C^6H^6O^2$. Die zwischen 62° und 70° übergegangene Flüssigkeit wurde wiederholt rectificirt. Auf diese Weise konnte man eine zwischen 54 und 63° siedende Flüssigkeit abscheiden, von der Formel $C^6H^6O^2$ (gefunden: 62,34 C und 10,68 H; berechnet: 62,07 C und 10,37 H; Dampfdichte, gefunden: 2,03, berechnet: 2,01). Nach dieser Zusammensetzung konnte die neue Verbindung sowohl Propylaldehyd, als auch Aceton sein. Um hierüber zu entscheiden, wurde dieselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd und einer kleinen Menge Wasser in einer geschlossenen Röhre zusammengebracht. Die Mischung erhitzte sich ein wenig, und die Wände des Glases bedeckten sich mit einem Spiegel von metallischem Silber. Nach Erhitzung im Wasserbade wurde die Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne gedampft. Man erhielt bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des propionsauren Silberoxyds übereinstimmten (gefunden 59,48, berechnet: 59,66 Ag.).

Der Propylaldehyd ist in Wasser löslich und nimmt bei Berührung mit der Luft schnell eine saure Reaction an. Dichte: 0,8284 bei 0°.

Butyraldehyd = $C^8H^8O^2$. Die bei der vorigen Destillation zwischen 65 und 90° übergegangene Flüssigkeit wurde nochmals mit Bleioxyd behandelt und mehrmals rectificirt. Man konnte so eine zwischen 73 und 77° siedende Flüssigkeit sammeln, deren Analyse der Formel $C^8H^8O^2$ entsprach (gefunden: 66,36 C und 11,05 H; berechnet: 66,66 C und 11,11 H). Dampfdichte: gefunden: 2,53; berechnet: 2,49.

Der Butyraldehyd ist in Wasser weniger löslich als der Propylaldehyd; er geht an der Luft rasch in Buttersäure über. Dichte: 0,8341 bei 0°. (*Compt. rend. T. 59. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 22.*) *B.*

Synthese der Buttersäure.

Die Darstellung der Buttersäure gelang A. Schöyen auf folgendem Wege:

Er liess gleiche Volumina Aethylgas und Chlorgas in durch Wasser gesperrten Röhren im Lichte aufeinander einwirken, wobei neben anderen chlorreicheren Producten auch Chlorbutyl C^8H^9Cl entstand nach der Gleichung:

$$2(C^4H^5) + 2Cl = HCl + C^8H^9Cl.$$

Die entstandene dünnflüssige, stark riechende Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Kali und Essigsäurehydrat auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und die resultirende dünne Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das gebildete essigsaure Butyloxyd wurde dann durch Barythydrat zersetzt und der abgeschiedene Butylalkohol durch chlorsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure in Buttersäure übergeführt. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXX. 233 – 237.*) *G.*

Ueber die Reaction von Natrium auf Valeriansäure-Aethyläther.

Versetzt man nach J. A. Wanklyn's Angabe valeriansauren Aethyläther mit Natrium, so erstarrt die Flüssigkeit nach und nach unter Temperaturerhöhung, jedoch ohne Gasentwickelung, zu einer festen Masse; man verdünnt daher am besten mit etwas gereinigtem Aether, um die Reaction zu Ende zu führen und mischt die erhaltene Masse mit Wasser. Hierdurch erhält man ein Oel, welches durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Aether befreit wird. Die Analyse ergab Wanklyn Zahlen, aus denen hervorging, dass das erhaltene Product das säurebildende Radical Valeryl war. Die Gleichung, nach der es sich bildet, ist folgende:

$$2(C^4H^5O,C^{10}H^9O^3) + 2Na = 2(NaO,C^4H^5O) + 2(C^{10}H^9O^2).$$

Nach dieser Reaction ist demnach in dem valeriansauren Aethyläther das Radical Valeryl, aber nicht das Aethyl der bewegliche Theil und hiermit stimmen auch die Erfahrungen überein, die Wanklyn mit dem essigsauren Aethyläther gemacht hat. Derselbe liefert mit Natrium ebenfalls eine feste Masse, und kein Aethyl, was der Fall sein müsste, wenn die Reaction nach der Gleichung:

$$C^4H^5O, C^4H^3O^3 + 2Na = 2(NaO, C^4H^3O^3) + (C^4H^5)^2$$

vor sich ginge. Auch die von Beilstein entdeckte Thatsache, dass essigsaurer Aethyläther und Natriumäthylat nicht nach der Gleichung:

$$C^4H^5O, C^4H^3O^3 + NaO, C^4H^5O = NaO, C^4H^3O^3 + 2(C^4H^5O)$$

auf einander einwirken, also keinen Aether geben und überhaupt nicht auf einander reagiren, lässt erkennen, dass im essigsauren Aethyläther das Acetyl und nicht das Aethyl der austauschbare Bestandtheil ist. Ist nämlich Ersteres der Fall, so muss bei dem Beilstein'schen Versuche Alles unverändert bleiben, wie auch das Experiment gelehrt hat. (*Chem. Soc. Journ.* — *Chem. Centrbl 1865. 23.*) *B.*

Ueber die Natur der zusammengesetzten Aether.

Mit Rücksicht auf die von ihm entdeckte Reaction von Natrium auf Valeriansäure-Aethyläther schlägt Wanklyn eine Eintheilung der zusammengesetzten Aether in drei Classen vor. Die erste Classe enthält solche Aether, deren säurebildende Radicale gewöhnlich austauschbar sind; zu ihr gehören die Aether der fetten und aromatischen Säuren, die Aether der Oxalsäure, Borsäure, Kieselsäure, Kohlensäure u. s. w. In die zweite Classe gehören die Aether mit austauschbarem Alkoholradical, die Jodide, Nitrite, Nitrate, u. s. w., und in die dritte Classe endlich Aether, deren Säure- und Alkoholradicale gleichmässig austauschbar sind. (*Chem. Soc. Journ. II.* — *Chem. Centrbl. 1865. 23.*) *B.*

Triamylidenoxydammoniak.

Das Triamylidenoxydammoniak oder Trioxamyliden ist eine neue von J. Erdmann entdeckte Base und entsteht beim Erhitzen des Valeraldehyd-Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren auf 130° C. im Luftbade.

$$\underset{\text{Valeral}}{3(C^{10}H^{10}O^2} + H^3N) = \underset{\text{Neue Base.}}{C^{30}H^{33}NO^6} + 2\,H^3N$$

Der Körper stellt ein dickflüssiges, fast ungefärbtes Oel dar, von schwachem, eigenthümlichen Geruch. Erwärmt entwickelt er einen stärkeren, stechenden Geruch und wird bei der Destillation theilweise zersetzt. Der Siedepunct ist nicht constant. Die Verbindung reagirt

stark alkalisch, ist in Wasser nur sehr wenig, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und zeigt das eigenthümliche Verhalten, nur sehr schwierig krystallisirbare Salze zu geben, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden und wieder mit Säuren vereinigt wird. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXX. 211—217.*) *G.*

Ueber die Bromangelicasäure.

Nach Jaffé addirt sich die Angelicasäure direct zu Brom und giebt eine krystallisirende Verbindung, die Bromangelicasäure = $C^{10}H^8Br^2O^4$. Zur Reinigung derselben stellt man ihr Kalisalz dar und fällt dasselbe durch überschüssige Kalilauge, in der es unlöslich ist. Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt dann Salzsäure die Bromangelicasäure als schnell krystallisirendes Oel, welches in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Säure schmilzt bei 76° unter Zersetzung.

Die Bromangelicasäure giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam sehr leicht das Brom ab und liefert wieder Angelicasäure, ein Verhalten, das ganz von dem der Fumarsäure und der Citraconsäure abweicht, und beweist, dass die Neigung der Angelicasäure sich mit 2 At. Wasserstoff zu verbinden eine sehr geringe ist. Dieses Verhalten scheint übrigens für die ganze Angelicagruppe charakteristisch zu sein, da Burg bei der so weit abstehenden Elaïdinsäure dasselbe beobachtet hat.

Erwärmt man bromangelicasaures Kali mit wenig Wasser, so destillirt unter Entwickelung von Kohlensäure ein Oel über, welches bei der Rectification zum grössten Theil zwischen 80° und 90° übergeht und gebromtes Butylen oder diesem isomer zu sein scheint. Die Zersetzung würde dann folgendermassen vor sich gehen:

$$KO, C^{10}H^7Br^2O^3 = C^8H^7Br + C^2O^4 + KBr$$

und ein Mittel an die Hand geben durch das Studium des C^8H^7Br die Natur der Angelicasäure aufzuklären. (*Monatsber. der k. Preuss. Akad. der Wissensch. zu Berlin.*) *B.*

Ueber das Rutylen

hat A. Bauer Mittheilungen gemacht. Dieser neue, dem Acetylen C^4H^2 homologe Kohlenwasserstoff besitzt

eine der Formel $C^{20}H^{18}$ entsprechende Zusammensetzung und entsteht bei Einwirkung alkoholischer Aetznatronlösung auf Diamylendibromid $C^{20}H^{20}Br^2$ nach der Gleichung:

$$C^{20}H^{20}Br^2 + 2(NaO, HO) = C^{20}H^{18} + 2NaBr + 4HO.$$

Da es zur Campholsäure $C^{20}H^{18}O^4$ in derselben Formelbeziehung steht wie die Crotonsäure $C^8H^6O^4$ zum Crotonylen C^8H^6, so könnte man dem neuen Kohlenwasserstoff auch den Namen Campholen geben. Das Rutylen ist isomer dem Sebacin, Camphin und dem Hydrür des Radicals vom Borneocampher. Namentlich scheint es in sehr nahen Beziehungen zu dem gleichfalls isomeren Menthen zu stehen. Um das Rutylen zu bereiten, wurde das Diamylendibromid, welches durch Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Diamylen erhalten war, so lange partieenweise mit alkoholischer Natronlösung versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch war; auf 1 Mol. Diamylendibromid waren nahezu 2 Mol. Aetznatron hierzu erforderlich. Hierauf wurde die Lösung längere Zeit im Wasserbade erhitzt, wobei unter erneuerter Abscheidung von NaBr die alkalische Reaction wieder abnahm. Die Flüssigkeit wurde durch Filtration von NaBr getrennt, im Oelbade abdestillirt und das Destillat mit Wasser gefällt, wobei sich eine leichtere und grösstentheils aus dem neuen Kohlenwasserstoff bestehende ölartige Flüssigkeit abschied, welche jedoch noch bromhaltig war und trotzdem dieselbe getrennt und durch 36 Stunden mit concentrirter alkoholischer Natronlösung im Wasserbade und schliesslich im Oelbade durch mehrere Stunden auf 140° C. erhitzt wurde, so war es dennoch nicht möglich, sie völlig von Brom zu befreien. Schliesslich wurde diese Flüssigkeit noch mit einigen Stückchen Natrium erhitzt und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmasse ging bei 145° bis 160° über, das Thermometer stieg rasch auf 180°—200° C. Die letzteren Partieen waren die bromreichsten. Die flüchtigeren Partien wurden einer wiederholten Destillation unterworfen, der bei 148° — 154° siedende Theil analysirt und auf seine Dampfdichte geprüft.

Die Formel $C^{20}H^{18}$ verlangt C = 86,95, H = 13,03; gefunden wurde C = 86,0, H = 13,9. Die Dampfdichte gefunden 4,843, berechnet = 4,778.

Das Rutylen ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Terpenthinöl erinnernden Geruch. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Es ist

leichter als Wasser und siedet bei etwa 150° C. Mit Brom verbindet es sich (ähnlich wie Amylen und Diamylen) unter lebhafter Temperaturerhöhung und Zischen. Wenn man das Mischgefäss nicht stark (etwa auf — 15° C.) kühlt, so tritt sofort Entwickelung von HBr und Abscheidung von Kohle ein. Die Verbindung, welche sich bildet, hat die Zusammensetzung $C^{20}H^{18}Br^2$. Das Rutylendibromid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Verkohlung. Es wirkt heftig auf trockenes essigsaures Silberoxyd ein, eben so rasch auf weingeistige Natronlösung; bei beiden Processen bildet sich höchst wahrscheinlich ein in die Reihe der Terebene (Terpene) gehörige Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$.

Das zu der vorstehenden Arbeit nothwendige Diamylen wurde von dem Wiener Fabrikanten H. J. Hartmann in ziemlich grossem Massstabe aus Amylen durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bereitet. A. Bauer entdeckte diese Umwandlung von Amylen in Diamylen durch HO, SO^3 oder ZnCl, so wie überhaupt die Entstehung der Polyamylene aus Amylen schon im Jahre 1861 und veröffentlichte seine Entdeckung in den Sitzungsberichten der k. k. Akademie, XLIV. 2. Abth. 87 in einem Aufsatze, betitelt: „Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen". Herr Marcellin Berthelot hat später und zwar 1863 eine Abhandlung über polymere Körper veröffentlicht, in welcher er genau dieselben Beobachtungen über die Entstehung der Polyamylene als neu publicirt, die Bauer schon 2 Jahre früher beschrieben hatte. Es ist anzunehmen, dass Berthelot Bauer's Arbeiten nicht gekannt hat. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. IV. u. V. Hft. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 526—530.*) *H. Ludwig.*

Ueber einige Cetylverbindungen.

Essigsaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O, C^4H^3O^3$ bildet sich nach E. Dollfuss leicht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine erwärmte Lösung des Cetylalkohols in Eisessig. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird das abgeschiedene Oel mit verdünntem kohlensauren Natron und zuletzt mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Es ist dann eine farblose, entfernt nach Essigsäure riechende, ölartige Flüssigkeit, welche bei + 14° zu einer aus Nadeln bestehenden

Krystallmasse erstarrt und zwischen 18° und 19° flüssig wird. Das spec. Gew. ist = 0,858 bei 20°, der Siedepunct liegt bei 220° bis 225°.

Buttersaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O, C^8H^7O^3$ ist ein farbloses Oel von schwachem Buttersäuregeruche, bei +15° erstarrend, bei 20° wieder flüssig werdend. Spec. Gew. = 0,856, Siedepunct bei 260° bis 270°.

Valeriansaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O, C^{10}H^9O^3$, farblose, fettartige Masse, kaum nach Valeriansäure riechend, bei 25° schmelzend, bei 20° wieder erstarrend. Spec. Gew. = 0,852, Siedepunct zwischen 280° und 290°.

Cetylaldehyd = $C^{32}H^{32}O^2$, ist ein weisser, undeutlich krystallinischer, fettig anzufühlender Körper, zwischen 46° und 47° schmelzend, bei 45° wieder erstarrend, in Alkohol weit weniger löslich, als in Aether. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 283—288.*) *G.*

Ausschmelzen von Talg.

H. L. Buff's Methode, den Talg auszuschmelzen, besteht in Folgendem.

Dieselbe verlangt einen schmiedeeisernen Kessel, welcher stehend eingemauert, mit einem Mannloche in der Mitte des Kessels, einem kleinen Hahn am unteren Ende, einem grossen Hahn am oberen Ende und ebendaselbst mit zwei Oeffnungen für Rohre versehen ist. Das eine Rohr ist dazu bestimmt, Dampf in den Kessel zu leiten, das andere Rohr dient dazu, den Inhalt des Kessels abzublasen. Der Hahn am unteren Ende dient ebenfalls zum Entleeren des Kessels. Das Mannloch ist, so lange der Kessel im Gebrauche ist, geschlossen. Durch den grossen Hahn am oberen Boden des Kessels wird der zerschnittene Talg eingefüllt und nachdem alle Oeffnungen mit Ausnahme des grossen Hahns, welcher geöffnet bleibt, geschlossen sind, wird Dampf von 4 bis 5 Atmosphären Spannung eingelassen. Das Dampfzuleitungsrohr reicht bis auf den Boden des Kessels, bildet daselbst einen Ring und entströmt demselben der Dampf aus vielen kleinen Oeffnungen. Der Dampf durchstreicht den Rohtalg, erhitzt denselben und treibt die Luft aus dem Kessel. Sobald Dampf aus dem nicht ganz geschlossenen grossen Hahn austritt, wird derselbe ebenfalls geschlossen. Nach einiger Zeit ist in dem Fettkessel derselbe Druck wie in dem Dampfkessel, und tritt nur noch Dampf aus letzterem nach Massgabe der Condensation in dem Fettkessel. Die-

ser muss, um die Condensation und den Verbrauch an Brennmaterial möglichst einzuschränken, mit schlechten Wärmeleitern umgeben sein. Das Ausschmelzen ist in höchstens 1 Stunde beendigt. Durch Schliessen eines Hahnes am Dampfzuleitungsrohre wird der weitere Zutritt von Dampf gehindert. Nachdem der Druck im Fettkessel nachgelassen hat, wird die am Boden des Kessels befindliche Leimlösung vermittelst des unteren Hahnes abgelassen. Dieselbe kann als Dünger benutzt werden. Das Fett wird durch denselben Hahn in tiefer gelegene Räume abgelassen oder in höher gelegene Räume durch das Abblaserohr geblasen. (*Mitth. des Gew.-Ver. für das Königr. Hannover.*) *B.*

Hyänasäure.

Hyänasäure nennt L. Carius eine neue Säure aus der Reihe $C^{2n}H^{2n}O^4$, welche er in einem Secrete der *Hyaena striata* aufgefunden hat. In den Analdrüsentaschen einer in einer Menagerie gestorbenen Hyäne fand sich nämlich bei der Section eine Fettmasse von der Consistenz und dem Aussehen der Butter. Dieselbe enthielt keine nachweisbare Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure, sondern bestand nur aus Glyceriden von Hyäna-, Palmitin- und Oelsäure, wovon die erstere in geringster Menge vorhanden war. Sie wurde in bekannter Weise durch wiederholte fractionirte Fällung gereinigt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C^{50}H^{50}O^4$ ausgedrückt.

Die reine Hyänasäure gleicht am meisten der Cerotinsäure; sie unterscheidet sich wie diese von den Säuren derselben Reihe mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte durch ihre geringe Löslichkeit in kaltem absoluten Alkohol; aus der Lösung in siedenden Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in Körnern ab, die unter dem Mikroskope als Gruppen sehr feiner, meist gekrümmter Nadeln erscheinen; aus Aether, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie ähnlich in deutlicheren Krystallen. Beim Erwärmen wird sie lange vor dem Schmelzen wachsartig weich; ihr Schmelzpunct liegt bei 77° bis 78°; beim Erkalten wird sie bei 75° wachsartig und erst bei mittlerer Temperatur wieder hart und zerreiblich. Die alkoholische Lösung der Säure reagirt sauer; ihre in Wasser unlöslichen Salze werden durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt. Die Salze von Kali und Natron zeigen die Eigenschaft sehr fester Seifen und lösen sich nur in sehr

wenig Wasser beim Erwärmen klar auf, während bei geringer Verdünnung schon saures Salz gefällt wird. Das Kalksalz ist ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das Bleioxydsalz besteht aus einem weissen, sehr voluminösen Niederschlag. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 168—175.*) *G.*

Ueber die Bereitung des Olivenöles in Andalusien

theilt Klemm (Ausland) Folgendes mit. Zur Bereitung der als Nahrungsmittel angewendeten Oliven wählt man die fleischigen Sorten, bevor sie ihre grüne Farbe in Dunkelviolett verändert haben, wässert sie 8—14 Tage unter öfterer Erneuerung des Wassers, schichtet sie dann in Thongefässen mit verschiedenen Kräutern und Salz und übergiesst mit Wasser.

Zur Oelbereitung werden die reifen Oliven später (bis zum Januar hin) gesammelt. Männer schlagen sie mit langen Stäben von den Zweigen, worauf sie von Frauen vom Boden gesammelt werden. Ueberreife, wie halbverfaulte Früchte, die oft vorkommen, scheinen weder auf Qualität noch Quantität des Oeles einzuwirken. In der Oelmühle werden die Oliven sodann in einen gleichförmigen Brei gebracht, da auch das Innere des holzigen Kernes eine namhafte Menge Oel enthält. Die hierzu angewendeten Mühlen sind verschieden. Meistens wendet man aufrecht stehende Steine aus Granit von 5—6′ Durchmesser und $1\frac{1}{2}$—2′ Dicke an, die in einem flachtrichterförmigen Rundtheile aus Granit von 6—8′ Durchmesser umlaufen. Auf letztere gelangen die Oliven durch einen trichterförmigen Kasten, der sich mit der Welle dreht und auf dem Boden des Rundtheiles aufstösst. Die gequetschte Masse wird auf verschiedene Weise so oft aufs Neue unter den Stein gebracht, bis sie fein genug gemahlen ist.

Eine zweite, bessere Art Mühlen hat liegende, kegelförmige Steine von 4—6′ Kegelachse und 3—4′ Grundflächendurchmesser, welche auf steinernen Rundtheilen von 12—16′ Durchmesser laufen und die, da die wirksame Fläche breiter ist, nur einmaliges Mahlen nöthig machen.

Das Pressen geschieht in sehr schwerfälligen Pressen nach dem Princip der Schnellwage, wobei der Brei zwischen kreisrunde Matten aus Espartogras (*Stipa tenacissima L.*) gelegt wird, die 3′ Durchmesser und einen 3″

breiten, nach innenwärts umgeschlagenen Rand besitzen, welcher verhindert, dass die flüssige Masse unter der Presse ausweiche. 18—24 Körbe, jeder mit 27 Liter Brei, werden auf einmal gepresst. Oel und der wässerige Saft sammeln sich in einer gemauerten Grube von 12—20′ Tiefe und 2′ Durchmesser und trennen sich hier. Der Pressrückstand wird zerkleinert, auf jeden Korb eine grosse Kanne heissen Wassers gemischt, noch einmal gepresst und dies noch 1—2 Mal wiederholt. Der letzte Rückstand wird auch als Viehfutter benutzt. 1 Scheffel ($54^4/_5$ Liter) frischer Oliven geben $^5/_8$—$^3/_4$ Aroba (à $12^1/_2$ Liter) Oel, gelegene und gefaulte gewöhnlich 1 Aroba. In Andalusien giebt es viele Pflanzungen mit 20—30,000 Oelbäumen, und rechnet man auf den Baum bei mässiger Ernte $^1/_3$—$^1/_2$ Scheffel Oliven. (*Wittst. Vierteljahrsschr. 13. p. 407.*) *B.*

Ueber die Oelsäure.

Die sehr oberflächlichen Angaben, welche über das Verhalten der Oelsäure zu Chlor und Brom existiren, veranlassten Burg, die Einwirkung von Brom auf diese Säure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Tröpfelt man Brom zu reiner krystallisirter Oelsäure, so entweicht unter Erwärmung viel Bromwasserstoff, und es bildet sich eine bromhaltige Säure, welche merkwürdiger Weise die Zusammensetzung $C^{72}H^{65}Br^3O^8$ besitzt, also durch Verdoppelung des Oelsäuremolecüls unter Eintritt von 3 Br. entstanden ist. Die Bromölsäure ist eine dicke Flüssigkeit von angenehmen Geruch, die sich in Alkohol und Aether löst und bei 170° zersetzt. Sie ist eine einbasische Säure und giebt Salze, die nicht krystallisiren und schmierig sind. Der bromölsaure Baryt ist eine zähe, gummiartige Masse, die in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar ist.

Die Einwirkung des Broms auf die Elaïdinsäure ist ganz verschieden, es findet dabei keine Bromwasserstoffentwickelung statt und es bildet sich ein einfaches Additionsproduct. Die Bromelaïdinsäure besitzt die Zusammensetzung $C^{36}H^{34}Br^2O^4$ und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche bei + 27° schmilzt und in Alkohol und in Aether löslich ist. Sie ist einbasisch, das Barytsalz gleicht dem ölsauren Baryt, trocknet aber zuletzt zu einer zerreiblichen Masse ein.

Oxyölsäure = $C^{36}H^{34}O^6$, entsteht beim Kochen der

Bromölsäure mit Wasser und Silberoxydhydrat, und ist eine sehr dicke Flüssigkeit von ranzigem Geruch, die nach langem Stehen fest wird. Sie ist einbasisch und ihr Barytsalz ist eine zähe zerfliessliche Masse.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich, dass nicht die Oelsäure in die Reihe der Angelicasäure gehört, welche sich wie Jaffé gezeigt hat, direct mit Brom verbindet, sondern vielmehr die Elaïdinsäure. Diese Säure stimmt auch in ihrem Verhalten gegen Natriumamalgam mit der Angelicasäure überein, indem dieses Reagens aus den Bromverbindungen das Brom wegnimmt, ohne dafür Wasserstoff eintreten zu lassen. Die Elaïdinsäure bildet sich übrigens aus reiner Oelsäure. Behandelt man an der Luft veränderte Oelsäure mit salpetriger Säure, so bekommt man nicht Blätter, sondern Warzen, welche sich auch mit Brom verschieden verhalten und ein Gemenge von Bromölsäure und Bromelaïdinsäure zu liefern scheinen.

Ueber die Natur der Oelsäure schwebt noch ein Dunkel, indessen spricht die leichte Zersetzbarkeit und die Fähigkeit derselben, sich zu condensiren und verschiedene Umwandlungsproducte zu geben dafür, dass sie ein aldehydartiger Körper ist.

(*Monatsber. der k. Preuss. Akad. der Wissensch. zu Berlin.*)

B.

Azelsäure oder Anchoïnsäure.

Die von Arppe beschriebene Azelsäure wird nach K. Grote auf folgende Weise rein dargestellt.

In einer geräumigen Retorte erwärmt man concentrirte Salpetersäure und lässt durch ein mit Quetschhahn versehenes Trichterrohr allmälig so lange Ricinusöl zufliessen als es noch zersetzt wird; dann destillirt man die meiste Salpetersäure ab und verdampft möglichst weit in einer Porcellanschale. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene körnige Masse wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von den leichtlöslichen Oxydationsproducten befreit; die Trennung der schwerlöslichen Säuren gelingt sehr gut durch fractionirte Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mittelst Chlorcalciums in der Hitze. Die ersten Niederschläge geben beim Zersetzen mit Salzsäure reine Azelsäure, die späteren enthalten noch ziemlich viel davon, aber gemengt mit der körnigen Korksäure, von der man sie leicht durch fractionirte Krystallisation trennen kann. Aus einer heissen wässerigen Lösung beider

krystallisirt beim Erkalten zuerst die Azelsäure aus, später erst die Korksäure; löst man ein Gemenge beider in Wasser in der Wärme und lässt langsam abkühlen, so kann man die sich ausscheidende Azelsäure, noch ehe die körnige Säure auskrystallisirt, rasch trennen und bekommt sie so ganz rein oder nur sehr wenig verunreinigt; ein zweites Umkrystallisiren liefert sie dann ganz rein. Um in Bezug auf die Reinheit der verschiedenen so erhaltenen Producte sicher zu sein, bestimmt man den Schmelzpunct, der bei reiner Säure 106° ist. Die Eigenschaften der Säure stimmen mit der von Arppe angegebenen überein, nur dass nach Grote zur Lösung von 1 Th. Säure in Wasser, nicht, wie Arppe angiebt, 700 Th. (bei 15°), sondern 389 Th. (bei 10°) erforderlich sind.

Noch ist zu bemerken, dass die Ipomsäure (Mayer) zwar im Schmelzpuncte (105°) mit der Azelsäure übereinstimmt, doch in der Zusammensetzung von derselben verschieden ist. Sie hat die Formel $C^{20}H^{18}O^8$, während der Azelsäure (die auch die Namen Lepargylsäure und Anchoïnsäure führt) die Formel $C^{18}H^{16}O^8$ zukommt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXX. 202—210.*) *G.*

Ueber die Verseifung der Fette durch Schwefelalkalien;

von J. Pelouze.

Bringt man krystallisirtes Schwefelnatrium (NaS, 9 HO) mit neutralen Fetten zusammen, so verseifen sich dieselben bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit vollständig. So geben gleiche Theile von krystallisirtem Schwefelnatrium, Olivenöl und Wasser nach 10, zuweilen auch nach 5—6 Tagen eine völlig verseifte Masse, welche aus Seife, Glycerin, Natriumsulfhydrat und dem überschüssigen Einfach-Schwefelnatrium bestanden. Die Analyse ergab, dass aus 1 Aeq. Schwefelnatrium, indem es das Wasser zersetzt, 1 Aeq. Natron und 1 Aeq. Schwefelwasserstoff entsteht. Ersteres verseift das Fett, letzteres verbindet sich mit einem zweiten unzersetzt gebliebenen Aequivalent Schwefelnatrium; oder es geben 2 Aeq. neutrales Natriumsulfhydrat 1 Aeq. Natriumbisulfhydrat und 1 Aeq. Seife. Wenn die Reaction in der Wärme vor sich geht, so entweicht der Schwefelwasserstoff und es entsteht bloss Seife. In diesem Falle liefert 1 Aeq. Schwefelnatrium dieselbe Quantität Seife wie 1 Aeq. wasserfreies Natron. Nach dem Verf. bleibt kein Schwefel-

metall unzersetzt übrig, wenn man durch anhaltendes Kochen eines Schwefelmetalls mit einem überschüssigen neutralen Fettkörper arbeitet. Diese Verseifungsprocesse lassen sich eben so gut und eben so rasch, ja in der Kälte sogar noch schneller ausführen, als bei der Benutzung von Natronlauge, und die erhaltenen Seifen sind eben so schön, als die auf gewöhnlichem Wege dargestellten. Auch ist es nicht nöthig, krystallisirtes und chemisch reines Schwefelnatrium zu verwenden, vielmehr kann man das durch Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Kohle entstandene benutzen, wobei nach dem Verf. die färbenden Substanzen grösstentheils in der Mutterlauge zurückbleiben. Da sich das Schwefelnatrium leicht fabrikmässig darstellen lässt, so würde die Anwendung desselben weit wohlfeiler sein, als die des kohlensauren Natrons. Die Schwierigkeit, weisse und schwefelfreie Seifen darzustellen, wird dadurch gehoben, dass durch geeignete Anwendung von reinen oder salzhaltigen alkalischen Laugen die Reinigung gleich der Marseiller Seife (erhalten durch Behandlung der Rohsoda mit Kalk) zu bewirken ist. (*Compt. rend. T. 59. p. 22.*) *Bkb.*

Ueber Spiritus Saponis.

Der durch Auflösen von Seife in Weingeist erhaltene Seifenspiritus zeigt bekanntlich eine grosse Neigung zum Gelatiniren und ist demnach ein etwas veränderliches Präparat in Beziehung auf seinen Gehalt und auf seine Wirksamkeit. Um nun dieses so stark in Gebrauch gezogene Arzneimittel in constantem Verhältniss und ohne Neigung zum Gelatiniren haltbar darzustellen, ist von Björklund (*Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*) der sehr passende Vorschlag gemacht worden, nicht eine fertig gebildete trockene Seife zur Darstellung dieses Präparates zu verwenden, sondern eine im Bildungsprocess begriffene Seife unmittelbar mit Alkohol zu behandeln, hierbei von der richtigen Ansicht ausgehend, dass die Wirkung der Lösungsmittel auf Körper, welche sich *in statu nascendi* befinden, eine besonders energische und vollständige ist.

Dieser Ansicht sich anschliessend und der gegebenen Angabe folgend hat A. Vogel zur Darstellung des Präparates 20 Grm. kohlensäurefreie Kalilauge von genau 1,333 spec. Gew., 40 Grm. Provenceröl, 120 Grm. Alkohol von 0,841 spec. Gew. und 120 C. C. Wasser in einem

geräumigen Kolben vermischt und durch schwaches Erwärmen sogleich eine ganz klare Lösung erhalten. Lässt man diese Seifenlösung über Schwefelsäure langsam verdunsten, so erhält man eine vollkommen durchsichtige weiche Seife.

Die auf genannte Art dargestellte Seifenlösung ist auch nach Vogel's Versuchen zu einer technischen Probe, nämlich zur Härtebestimmung des Wassers ganz vorzüglich geeignet. Bekanntlich bedient man sich zur Feststellung der Härtegrade des Wassers einer verdünnten weingeistigen Seifenlösung, hergestellt durch Behandeln trockener Seife mit Alkohol und Wasser, welche auf eine Chlorcalciumlösung von bekanntem Kalkgehalte genau eingestellt ist. Dieser Seifenspiritus hat nun ebenfalls wie der officinelle, den Nachtheil der Veränderlichkeit, indem sich aus demselben mit der Zeit ein Bodensatz niederschlägt, wodurch natürlich eine wiederholte Einstellung auf Kalk nöthig wird. Zu dieser Normalseifenlösung kann nach Vogel mit grossem Vortheil der nach oben erwähnten Methode dargestellte Seifenspiritus verwendet werden. Nimmt man von der nach der Vorschrift hergestellten Flüssigkeit 10 C. C. heraus und verdünnt mit 100 C. C. destillirten Wassers und mit 100 C. C. Weingeist, so erhält man eine Seifenlösung, welche sich zur Einstellung auf Kalk sehr gut eignet. (*Buchn. N. Repert. Bd. 14. 3 u. 4.*) *B.*

Destillationsproducte der Glanz- oder Pechkohle von Zwickau (Tiefbau) im Königreich Sachsen.

Diese Kohle ist eine bitumenreiche Back-Glanzkohle. Sie ergab bei der Vorprüfung ausser Wasser eine erhebliche Menge Theer und brennbare Gase. Als Rückstand verblieben blasige leichte Coaks. Mehrere Destillationsproben gaben im Mittel nach K. H. Vohl in Cöln folgende Resultate:

Kohle in Stücken angewendet.		Kohle als gewöhnliches Pulver angewendet.	
Coaks	59,063	Coaks	64,166
Wasser	10,781	Wasser	13,542
Theer	13,126	Theer	15,416
Gas und Verlust	17,030	Gas und Verlust	6,876
	100,000.		100,000.

Das spec. Gew. des Theers war bei $14^0 = 0{,}98$. Er

hatte eine dunkel schwarzbraune Farbe und war ziemlich zähflüssig, ohne in der Kälte zu erstarren. Die nach der Entwässerung vorgenommene fractionirte Destillation des Theers ergab:

leichtes Oel.....	7,353
paraffinhaltiges Oel	47,059
Wasser.....	12,500
kohliger Rückstand	25,000
Verlust als Gas....	8,088
	100,000.

Nachdem die verschiedenen Oele mit Alkalien und Säuren behandelt worden waren, resultirten:

Von leichtem Oele:		Von paraffinhaltigem Oele:	
reines Photogen, spec. Gew. 0,825	6,974	Maschinenschmieröl	39,164
		Paraffin.....	1,333
Verlust durch die Reinigung.....	0,379	Verlust durch die Reinigung.....	6,562
	7,353		47,059

Das leichte gereinigte Oel enthält Benzol, Toluol und Cumol circa 2,249 Proc., ist farblos und von sehr schwachem, nicht unangenehmen Geruche. Es ist ein vortreffliches Beleuchtungsmaterial und sein Consum ein sehr mässiger im Verhältniss der Leuchtkraft. Das Paraffin liefert mit Stearin versetzt ein schönes Kerzenmaterial. In den zur Reinigung benutzten alkalischen Flüssigkeiten ist Kreosot und Carbolsäure in Menge enthalten. Die angewandte Säure ist mit Anilin, Picolin und Lutidin beladen. Das bei der trockenen Destillation abfallende Theerwasser ergab 2 Proc. Salmiak, was also von der Kohle circa 0,3125 Proc. ausmacht. Dieses Ammoniakwasser besitzt auch die merkwürdige Eigenschaft, dass man mit demselben nach Entfernung des Salmiaks sowohl Seide wie Wolle, ohne vorherige Beize anzuwenden, prachtvoll roth, violett, braun und schwarz färben kann. Der Farbstoff, durch blosses Eindampfen des mit Salzsäure im Ueberschusse versetzten Ammoniakwassers entstanden, lässt sich in trockener Form leicht darstellen. Vohl nennt ihn vorläufig Carbocarmin.

Die erhaltenen Coaks haben einen sehr geringen Aschengehalt und sind ein vorzügliches Brennmaterial. Diese Back-Glanzkohle kann also mit Vortheil zur Darstellung von Beleuchtungs- und Farbmaterialien benutzt werden und liefert ausserdem noch als Destillationsrückstand einen vortrefflichen Brennstoff.

Noch ist zu bemerken, dass das schwere zu Maschinenschmiere zu benutzende Oel, geeignet gereinigt, auf jeder Schiebe-, Uhr- und Barock-Lampe mit einem ausgezeichneten Lichteffecte und geringem Consum brennt, somit also das Rüböl vortheilhaft ersetzen kann. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 172. — Chem. Centrbl. 1865. 3.*) *B.*

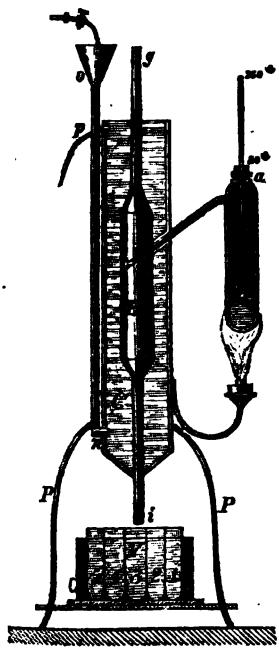
Ueber einen Apparat zur fractionirten Destillation der ätherischen Steinkohlen- und Schieferöle des Handels, um ihren Werth zu bestimmen;

von Regnault.

Die gegenwärtig im Handel vorkommenden beträchtlichen Mengen ätherischer Oele aus Steinkohlen oder Schiefertheer sind Gemenge, deren Werth von ihrem Gehalte an flüchtigen Stoffen und deren Natur bedingt wird. Aus den flüchtigsten stellt man ausschliesslich die schönen Farbstoffe, die Derivate des Benzins, dar; die von mittlerer Flüchtigkeit werden zu Firnissen und zum Entfetten der Wolle benutzt; die weniger flüchtigen dienen zur Fabrikation der Phenylsäure oder zur Beleuchtung.

Um den Werth dieser Gemenge zu bestimmen, hatte man bis jetzt nur die Destillation mit Thermometer und Notirung der innerhalb verschiedener steigender Temperaturen überdestillirenden Mengen, eine Methode, die auch zur Feststellung des Einfuhrzolles von den Behörden angewendet wird. Nun weiss man aber, dass dasselbe Gemenge flüchtiger Substanzen bei der Destillation verschiedene Temperaturen zeigt, je nachdem das Thermometer in die siedende Flüssigkeit taucht oder nur in dem entwickelten Dampfe sich befindet, es müssen also aus diesem Grunde auch die Mengen der Destillationsproducte andere sein. Um diese Unsicherheit zu beseitigen, construirte Regnault auf Ansuchen der Steuerbehörde den folgenden Apparat, von welchem die beistehende Zeichnung einen verticalen Durchschnitt darstellt.

A ist ein kleines cylindrisches, tubulirtes Gefäss von Kupfer, in welchem durch ein Thermometer regulirt das zu prüfende Oel erhitzt wird, B der Refrigerator von Messing, umgeben von Wasser, das bei o in C ein- und bei p abfliesst. Der Apparat ist dicht geschlossen, die Abkühlung ist so vollständig, dass von den Dämpfen durch die geöffnete Tubulatur g nichts Merkliches entweicht. Der



Apparat ruht auf drei Füssen P, zwischen welchen in einem horizontalen Falze der Träger V sich bewegt, der 5 unten geschlossene in C.C. getheilte Glasröhren neben einander enthält, so dass man sie der Reihe nach unter die Ausflussöffnung i des Kühlers bringen kann.

Man bringt mittelst einer Pipette 100 C.C. des zu prüfenden Oeles in A, so dass dieses Gefäss zu $^1/_3$ gefüllt ist; das mittelst eines Korkes in a befestigte Thermometer darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen und muss mit dem 80° C. bezeichnenden Theilstriche dicht oberhalb des Korkes hervorragen. Es sind so die Bedingungen der Versuche jedesmal dieselben; die Erhitzung geschieht durch eine Gas- oder Weingeistflamme. Man sammelt in:

Glasröhre	1	das	Destillat	unter	100° C.
„	2	„	„	von	100 — 120° C.
„	3	„	„	„	120 — 140° C.
„	4	„	„	„	140 — 160° C.
„	5	„	„	„	160 — 180° C.

Die in B condensirten Flüssigkeiten setzen sich in Gleichgewicht mit der Temperatur des Wassers in dem Seitenrohre o n, so dass alle Destillate gleiche Temperatur haben, die der Wärme der umgebenden Luft fast gleich ist. Man nimmt an, dass jeder C. C. der Destillate die Gewichtsprocente der verschiedenen Oele in dem ursprünglichen Oele bezeichnet; der wegen der verschiedenen Dichtigkeit der Destillate mit unterlaufende Fehler ist höchst unbedeutend.

Für Destillationen mit grösseren Mengen ersetzt man das Gefäss A durch ein grösseres. Die Methode eignet sich sowohl für genaue Siedepunctbestimmungen, als auch zur Prüfung einer Flüssigkeit auf ihre Reinheit, welche

durch die Beständigkeit der Temperaturgrade bewiesen sein würde. (*Annal. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

Ueber Béchamp's Methode der Reinigung der schweren Theeröle, und einen in diesen befindlichen neuen Kohlenwasserstoff.

A. Béchamp gründet seine Reinigungsmethode auf die Löslichkeit des wasserfreien Zinnchlorids in den Theerölen, während die Verbindungen desselben mit den darin befindlichen Basen unlöslich sind. Man versetzt zu diesem Zwecke das zu verarbeitende Theeröl mit der nöthigen Menge Zinnchlorids (auf 5 Liter 60—100 Grm. $SnCl^2$) und destillirt die über dem sich rasch absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, bis nur noch eine theerige stinkende Masse, die bei stärkerem Erhitzen viel Naphthalin geben würde, zurückbleibt. Bevor man nun zur fractionirten Destillation schreitet, behandelt man die Kohlenwasserstoffe zur Entfernung überschüssigen Zinnchlorids mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, wodurch der Siedepunct des Gemenges merklich sinkt. Bei der nun folgenden fractionirten Destillation gehen über:

Benzol.....	zwischen	80^0	und	86^0
Toluol.....	„	110^0	„	114^0
Xylol.....	„	126^0	„	130^0
Neuer Kohlenwasserstoff*)	„	138^0	„	140^0
Cumol.....	„	148^0	„	151^0
Cymol.....	„	172^0	„	175^0.

Der neue Kohlenwasserstoff hat nach mehrmaligem Umdestilliren den Siedepunct constant zwischen 139^0 und 140^0, bricht das Licht sehr stark, ist vollkommen durchsichtig und riecht ähnlich wie das Benzol oder Toluol, jedoch angenehmer. Béchamp verspricht weitere Versuche darüber anzustellen.

Hierzu bemerkt Naquet, dass er auch bereits vor längerer Zeit aus dem Theeröle grössere Mengen eines neuen Kohlenwasserstoffes erhalten habe, der zwischen $139^0,5$ und $140^0,5$ übergeht und entweder die Zusammensetzung $C^{18}H^{12}$ oder $C^{16}H^{10}$ besitze, wovon die erstere die wahrscheinlichere sei. Cumen konnte Naquet in dem Theeröle

*) Dieser sogenannte neue Kohlenwasserstoff Béchamp's ist nach Beilstein's Untersuchungen das wahre Xylol $C^{16}H^{10}$.

nicht finden. Durch Behandeln der Nitroverbindung des neuen Kohlenwasserstoffes mit alkalischer Schwefelammoniumlösung konnte Naquet eine noch nicht näher bestimmte krystallisirte Verbindung, jedenfalls das entsprechende Amin erhalten. Chlor wirkte ebenfalls ein, doch liess sich die Zusammensetzung der erhaltenen Producte nicht ermitteln. Weitere Mittheilungen stellt Naquet in Aussicht. (*Compt. rend. T. 59. — Chem. Centrbl. 1865. 10.*) *B.*

Ein krystallisirtes Hydrat des Phenylalkohols

erhielt F. C. Calvert (*Journ. of the chem. soc. S. 2. V. 3.*) durch Vermischen von 4 Th. Carbolsäure mit 1 Th. Wasser bei 4° C. Die Krystalle, sechsseitige rhombische Prismen, sind löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmelzen bei 16° und haben die Formel $C^{12}H^6O^2$, 2HO. Da sie gleich dem einfachen Hydrat neutral reagiren, so lag es nahe, zu suchen, ob das letztere mit Recht als Säure, wie es gewöhnlich geschieht, aufgefasst wird. Hierauf gehende Versuche, mit Kalilauge angestellt, zu welcher so lange Phenyloxydhydrat gesetzt wurde, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sonderte, ergaben negative Resultate. Ebenso geht das Phenyloxydhydrat mit Ammoniak keine Verbindung ein. Constante Bleiverbindungen fehlen und ausserdem zersetzt sie Alkalicarbonate nicht.

Es ist also die sogenannte Carbol- oder Phenylsäure eine neutrale Verbindung, und zwar das Hydrat eines Alkohols, dessen Bihydrat die oben beschriebene Substanz ist. Dasselbe Bihydrat erhält man auch aus den zwischen 150°—200° übergehenden Theerölen sowohl, wie aus reinem Phenyloxydhydrat beim Mischen mit einer höchst concentrirten Kalilösung in Gestalt einer weissen Krystallmasse, die nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier nur eine geringe Menge Kali enthält. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 95. 2 u. 3.*) *B.*

Synthese von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe.

R. Tollens und R. Fittig haben aus Phenyl und verschiedenen Redicalen der Aethylreihe folgende sogenannte gemischte Radicale dargestellt.

Methyl-Phenyl, (C^2H^3, $C^{12}H^5$). Gleiche Aequivalente Jodmethyl und Monobrombenzol werden mit ungefähr dem gleichen Volumen Wassers und alkoholfreien Aethers verdünnt. Hierauf wird Natrium hinzugefügt.

Nachdem die Einwirkung vorüber ist, destillirt man und erhält nach dreimaliger Rectification eine wasserklare, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit mit dem constanten Siedepuncte 111° und dem spec. Gew. 0,881. Diese Flüssigkeit ist Methyl-Phenyl, welches in allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem Toluol aus Steinkohlentheer übereinstimmt.

Aethyl-Phenyl, ($C^4H^5, C^{12}H^5$), wird ebenso wie die vorige Verbindung aus einem Gemische von Brombenzol und Bromäthyl erhalten. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Toluol sehr ähnliche Flüssigkeit und siedet bei 133°. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine ölförmige Nitroverbindung, das Nitroäthylphenyl, durch rauchende Schwefelsäure wird es in eine Sulfosäure verwandelt, die mit Baryt in sehr beständigen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Amyl-Phenyl, ($C^{10}H^{11}, C^{12}H^5$), aus Brombenzol und Bromamyl gewonnen, bildet eine wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht benzolartigen Geruch. Es siedet bei 195°. Durch rauchende Salpetersäure wird es gleichfalls in eine Nitroverbindung, und durch concentrirte Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 303—323.*) *G.*

Ueber die explosiven Eigenschaften des Pikringelbs.

Das Preussische Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten erlässt folgende Bekanntmachung:

In neuerer Zeit wird in der Färberei vielfach ein gelbes Pigment unter dem Namen Pikringelb oder Anilingelb verwendet, welches theils aus reiner Pikrin-Salpetersäure, grösstentheils aber aus Präparaten besteht, in denen letztere als wesentlicher Bestandtheil sich befindet. Nach den bisherigen Wahrnehmungen ist dieser Farbstoff ein zu spontanen Entzündungen und Detonationen nicht geneigter Körper. Es wird deshalb ohne besondere Vorsichtsmassregeln verpackt, versendet, mit anderen Artikeln zusammen gelagert und in grösseren Mengen in den Arbeits- und Verkaufslocalen vorräthig gehalten. Die Annahme, dass alle Gattungen dieses Farbstoffs ungefährliche Körper seien, trifft jedoch nicht zu. Ein unlängst in Berlin vorgekommener, von beklagenswerthen Folgen begleiteter Unglücksfall hat zu Ermittelungen Anlass gegeben, als deren Ergebniss sich herausgestellt hat, dass

unter den käuflichen, als Pikrinsäure oder Anilingelb bezeichneten gelben Pigmenten Producte vorkommen, welche leicht, schon durch einen blossen Funken, entzündlich sind, mit ungemeiner Heftigkeit detoniren und wegen dieser Eigenschaften zu Unglücksfällen Veranlassung geben können. Die angestellten Versuche haben ergeben, dass die an sich ungefährliche Pikrinsäure die explosiven Eigenschaften erhält durch Vereinigung mit Alkalien, Kali oder Natron, und dass das Präparat mit grosser Gewalt detonirt, wenn auch nur ein Theil der Pikrinsäure durch eine der gedachten Basen neutralisirt worden ist. Die Alkalien enthaltenden gelben Pikrinfarbstoffe sind von der reinen Pikrinsäure dadurch zu unterscheiden, dass die letztere in der Regel ausschliesslich aus kleinen ausgebildeten Krystallen besteht, welche eine hell schwefelgelbe Farbe zeigen, während das gefährliche Pigment als ein feines Pulver von etwas dunkler gelber Farbe erscheint. Zur Vermeidung von Unglücksfällen wird das Publicum hierauf aufmerksam gemacht. (*Magd. Ztg. 1865.*) *B.*

Ueber einige pikrinsaure Salze.

Obschon die Pikrinsäure mehrfach der Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen ist, so hat die Literatur über dieselbe doch noch verschiedene Lücken, welche D. Müller auszufüllen versucht.

Pikrinsaures Manganoxydul stellte Müller dar durch Sättigen einer wässerigen Auflösung von Pikrinsäure mit kohlensaurem Manganoxydul. Dies Salz bildet hellgelbe, luftbeständige Krystalle des rhombischen Systems, und entspricht nach der angestellten Analyse der Formel $MnO, C^{12}H^2(NO^4)^3O + 5\,HO$.

Pikrinsaures Kupferoxyd. Nach Marchand krystallisirt dies Salz aus weingeistiger Lösung in grünen Nadeln mit 5 Aeq. Wasser. Müller krystallisirte es aus einer wässerigen Flüssigkeit und erhielt glänzende Krystalle von lebhaft grüner Farbe, welcher der Formel $CuO, C^{12}H^2(NO^4)^3O + 10\,HO$ entsprechen, sich mithin durch grössern Wassergehalt von dem von Marchand dargestellten unterscheiden.

Pikrinsaures Cadmiumoxyd krystallisirt in hellgelben Tafeln und entspricht die Zusammensetzung der Formel $CdO, C^{12}H^2(NO^4)^3O + 7\,HO$.

Pikrinsaures Eisenoxydul bildet bräunlich-gelbe Krystalle, die sich schon unter 100° C. olivengrün bis

sich verwandelt hat, was nach circa 3 — 4 Stunden geschieht. Alsdann fügt man $^1/_2$ Th. essigsaures Kali zu und steigert die Temperatur auf 190°; nach circa $1^1/_2$ Stunden ist alles Roth in Blau verwandelt; man erhitzt dann noch so lange, bis eine Probe auf Porcellan gerieben, eine grünblaue Farbe zeigt. Dann giesst man die ganze Masse in Spiritus und entfernt das überschüssige Anilinöl durch Kochen in concentrirter Salzsäure. Hierbei scheidet sich das *Bleu de nuit* als compacte, bronzefarbige Masse aus; die überstehende Salzsäure wird dann mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von violetter Farbe sich ausscheidet. Dieser Niederschlag löst sich in Spiritus und färbt Rothblau. (Im Handel *Bleu de Lyon.*) Das zuerst ausgewaschene Lichtblau (*Bleu de lumière*) löst sich ebenfalls nur in starkem Alkohol. (*Polyt. Centrbl. 1865.*) *B.*

Vergiftung mit Anilin.

Ein junger Mann von 18 Jahren, Droguist, welcher sich seit 2 Monaten mit dem Einpacken von Anilinfarben beschäftigte, deren Staub trotz dem häufigen Waschen, ihm Hände, Gesicht und Haare blau färbten, erkrankte in Folge des häufigen Einathmens dieser Stoffe, indem sich die Symptome einer Vergiftung zeigten.

In England hat man ähnliche Vergiftungen schon oft beobachtet. Letheby zieht aus seinen an Thieren angestellten Versuchen folgende Resultate:

Das reine Anilin wirkt als ein starkes Narcoticum. Es übt eine locale reizende Wirkung auf Magen und Gedärme.

Das reine Alkaloid ist giftiger als die Salze des Anilins.

Das Anilin bewirkt bei Thieren heftige klonische, bisweilen tonische Krämpfe, welche fast bis zum Tode fortdauern, Verminderung der Sensibilität und Sinken der Körpertemperatur. Der Einfluss auf das Athmen und den Herzschlag ist nicht genau bestimmt. Die Respirationsmuskeln nehmen an den klonischen Krämpfen Theil. Bei schneller Vergiftung lässt sich das Anilin in den Organen auffinden. (*Ann. d'hygiène et méd. leg. — Journ. de Pharm. et de Chim.*) *B.*

Ueber die Gefährlichkeit der Anilinfarben zum Färben von Liqueuren und Conditoreiwaaren.

Der Gebrauch der Anilinfarben, welche wegen ihrer Schönheit in neuerer Zeit auch zum Färben von Liqueuren und Conditoreiwaaren benutzt werden, macht, nach R. Schwarz zum Behufe dieses Zwecks die grösste Vorsicht nöthig, vorzüglich bei Anwendung des Anilinroths (Fuchsin, Roseïn), denn nach der jetzigen Bereitung bildet die Arsensäure die oxydirende Substanz, welche das Anilin in den prächtig rothen Farbstoff umwandelt. Bei Verwendung des Anilinroths zum Färben der Liqueure und Conditoreiwaaren darf demnach nur die Auflösung des reinen krystallisirten Farbstoffs in Gebrauch gezogen werden, dieselbe ist arsenfrei, dagegen die der rohen ungereinigten Masse stets stark arsenhaltig. Die Gefährlichkeit der Anilinfarben beschränkt sich nur auf das Anilinroth, da Violett und Blau erst aus dem reinen krystallisirten Anilinroth bereitet werden. (*Polyt. Notizbl. 1865. 13.*) *B.*

Naphtylsulfhydrat.

Analog wie aus dem Chlorid der Phenylschwefelsäure durch nascirenden Wasserstoff Phenylmercaptan entsteht, bildet sich auch aus dem Chlorid der Naphtylschwefelsäure nach A. Schertel das Naphtylsulfhydrat, $C^{20}H^{7}S$, HS. Dasselbe ist ein farbloses, stark Licht brechendes Oel von unangenehmem, jedoch nicht sehr intensiven Geruch, nicht mischbar mit Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es hat 1,146 spec. Gew. bei 23° C., siedet bei 285° C. und lässt sich unzersetzt beinahe bis zum letzten Tropfen abdestilliren. Es theilt mit den übrigen bekannten Mercaptanen die Eigenschaft, das eine Atom Wasserstoff gegen Metalle leicht auszutauschen.

Wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt und hernach in einem offenen Cylinderglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheiden sich schon nach einigen Tagen gelbe durchsichtige Krystalle von Zweifach-Schwefelnaphtyl, $(C^{20}H^{7})S^{2}$, aus. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII. 91—95.*) *B.*

IV. Literatur und Kritik.

Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharmacie und verwandten Wissenschaften in allen Ländern im Jahre 1864. Redigirt von Prof. Dr. Scherer, Prof. Dr. Virchow und Dr. Eisenmann. Verfasst von Dr. Eisenmann in Würzburg, Dr. Eulenburg in Berlin, Prof. Dr. Fick in Zürich, Prof. Dr. Hüsemann in Göttingen, Prof. Dr. Löschner in Prag, Prof. Dr. Scherer in Würzburg und Prof. Dr. Wiggers in Göttingen. Neue Folge. 14ter Jahrgang. I. Abtheilung. Würzburg, Verlag der Stahelschen Buch- und Kunsthandlung. 1865.

I. Theil.

Bericht über die Leistungen in der Pharmakognosie und Pharmacie von Prof. Dr. Wiggers in Göttingen.

Literatur für Pharmakognosie und Pharmacie.

Unter dieser Rubrik führt Referent 50 Werke und Schriften auf, welche im Bereiche derselben erschienen sind für das Jahr 1864. Für eine nähere Beurtheilung sind dem Verfasser theils von der Redaction, theils von den Verfassern selbst 10 Werke zugesandt worden.

Die Eintheilung des Werkes ist gleich der früheren.

I. Pharmakognosie.

A. Pharmakognosie des Pflanzenreiches.

1) Allgemeine pharmakognostische Verhältnisse.
2) Studien allgemein verbreiteter Bestandtheile der Pflanzen.
3) Arzneischatz des Pflanzenreiches nach natürlichen Familien geordnet.

Fungi. Lichenes. Algae. Lycopodiaceae. Gramineae. Irideae. Asphodeleae. Colchicaceae. Palmae. Orchideae. Piperaceae. Abietineae. Moreae. Cannabineae. Thymeleae. Laurineae. Synantereae. Ericineae. Labiatae. Convolvulaceae.

Solaneae. Solanum tuberosum. Die von Haaf über den Solaningehalt der nicht ganz reifen Kartoffeln mitgetheilte Erfahrung war von Hager in Zweifel gezogen worden, in Folge dessen Haaf neuere Erfahrungen mittheilt, welche seine früheren Angaben nicht allein bestätigen, sondern auch ausweisen, dass das Solanin seinen Sitz vorzugsweise in den Schalen hat und dass dasselbe, wenn die Kartoffeln in Wasser gekocht werden, grössten-

theils in dieses Wasser übergeht, aber nicht daraus entfernt wird, wenn man die Kartoffeln bratet.

In völlig reifen Kartoffeln fand er kein Solanin; waren aber dieselben Kartoffeln bis zum Mai des folgenden Jahres aufbewahrt worden und dann bereits im Keimen begriffen, so fand er in den ganzen völlig von Keimen befreiten Kartoffeln 0,032, in den ganz dünn davon genommenen Schalen 0,036 und in den geschälten nur 0,024 Proc. Solanin. Haaf ist der Ansicht, dass der Gehalt an Solanin auch der innern Substanz sowohl reifer als auch im Keimen begriffener Kartoffeln so gross ist, um schädlich zu werden. So hält er es auch für bedenklich, dem Vieh solche Kartoffeln als Futter zu geben. Mehrere Oekonomen haben bereits grosse Nachtheile erfahren, welche namentlich die Keime dem Vieh gefüttert hatten.

Apocyneae. Strychneae. Rubiaceae. Fraxineae. Umbelliferae. Menispermeae. Myristiceae. Krameriaceae.

Papaveraceae. Papaver somniferum. Opium. Referent hat bei einem freundlichen Besuche des Herrn. Dr. R. Baur, Chemiker des Hauses Mathieu & Comp. in Constantinopel, Gelegenheit gehabt, verschiedene statistische Verhältnisse über einige Sorten Opium genauer zu erfragen, wodurch die von ihm im vorigen Jahresberichte S. 43 mitgetheilten Nachrichten theils eine Berichtigung, theils eine Erweiterung erfahren. (S. Archiv der Pharm. Bd. 123. Juliheft. Literatur und Kritik.)

Opium turcicum wird in der asiatischen Türkei am sorgfältigsten bei Gheive zubereitet und viel nach Constantinopel gebracht und hier sehr bevorzugt. Wegen seines Reichthums an Morphin und wegen seiner sonstigen vorzüglichen Beschaffenheit zeigte sich dasselbe auch in unserm deutschen Handel häufiger. Dieses Opium zeichnet sich schon auf den ersten Blick dadurch aus, dass die beiden Blätter, womit auf beiden Seiten die plattrunden Kuchen in ähnlicher Weise wie beim ägyptischen Opium fest beklebt sind, noch immer eine auffallend grünliche Farbe haben, welche natürlich bei älterem Opium verblassen kann und muss. Was die vielen Smyrnaer und Constantinopolitanischen Arten von türkischem Opium betrifft, so muss dem ersteren das

Opium aegyptiacum falsum unsers Handels zugelegt werden, indem es nach Baur aus Smyrna in den Handel gebracht und daselbst aus andern türkischen Opiumarten in noch unbekannter und zur Zeit nur erst aus der Beschaffenheit, die es bei seiner Untersuchung herausstellt, jedenfalls in unvollständig und unsicher ableitbarer Weise fabricirt wird.

Opium aegyptiacum verum giebt es nach Baur's Angabe nicht mehr und was dafür als in Aegypten gewonnen noch im Handel cursirt, ist nur ein Smyrnaer Kunstproduct.

Opium macedonicum wird nach Baur wirklich aus bei Salonik in Macedonien gebautem Mohn gewonnen, aber auch sehr verfälscht in den Handel gebracht. Dieses macedonische Opium kommt sowohl mit dem vortrefflichen Gheive-Opium, als auch mit dem fingirten ägyptischen Opium aus Smyrna darin überein, dass alle drei Arten zu linsenförmig plattrunden Kuchen geformt und diesen nach jeder Seite ein, also jedem Kuchen zwei Blätter fest und so angeklebt sind, dass die dickere Mittelrippe mehr oder weniger in der Mitte auf jeder der beiden Flächen liegt. Bei dem so morphinreichen und sonst so ausgezeichnet beschaffenen Gheive-Opium sind die Blätter, wenn nicht zu alt, immer grünlich, dagegen haben

sie bei dem macedonischen und dem fingirten ägyptischen Opium schon gleich eine verblasste schmutzig-gelbe Farbe, und während das fingirte ägyptische Opium eine völlig dichte, homogene und fast rein leberfarbige Masse bildet, welche ziemlich constant 7 Procent Morphin enthält, bietet das macedonische Opium eine mehr krumig-körnige, dunkelbraune bis schwärzliche und noch morphinärmere Substanz dar.

Euphorbiaceae. Diosmeae. Cusparieae.

Amyrideae. Boswellia. Nach einer gründlichen Erklärung, welche Hanbury gegen Henkel ausgesprochen hat, als Letzterer im Herbst 1863 bei Gelegenheit eines Besuches der Sammlungen des Kew-Museums in London mit demselben eine wissenschaftliche Unterredung hatte, kommt aller Weihrauch des Handels nur allein von der Somali-Küste in Afrika und betrifft derselbe also, gleich wie von jeher, auch jetzt noch den arabischen oder afrikanischen Weihrauch, den wir seit Royle's Angaben von *Boswellia floribunda* abzuleiten wohl begründete Ursache hatten und welcher nach Hanbury von jener Küste über das rothe Meer nach Indien und von da nach England gebracht wird, so dass es sich damit auch jetzt noch so verhält, wie er uns nach Mittheilungen von Vaughan bereits 1852 nachgewiesen hatte. Berg erklärt jedoch in seiner pharmaceutischen Waarenkunde und in seiner mit Schmidt bearbeiteten Darstellung und Beschreibung der nach der Preussischen Pharmakopöe officinellen Gewächse, ziemlich entschieden, dass der ostindische Weihrauch fast allein nur noch in unsern Handel komme und er hat daher auch nur den ihn liefernden Baum, *Boswellia serrata*, in dem letzteren Werke abgebildet, doch ohne weitere Nachweisungen darüber zu geben. Die bisherige Ableitung des arabischen oder afrikanischen Weihrauchs erscheint aber wieder in Zweifel gestellt, indem Henkel die eigentliche Stammpflanze in Hanbury's Herbarium zu sehen Gelegenheit hatte und daran die Bemerkung knüpft, dass das eingelegte Exemplar, wiewohl ohne Blüthen und Früchte, ohne Zweifel eine *Boswellia*-Art repräsentire, dass aber diese Art noch keine botanisch charakterisirte sei und daher erst noch erforscht werden müsse.

So viel steht jedoch wohl fest, abgesehen von dem unsicher gewordenen Ursprung, dass wir in unserm Handel nur den arabischen Weihrauch haben, und dass es wohl ostindischen Weihrauch giebt, dass aber dieser nur von den Eingeborenen verwendet und nicht exportirt wird.

Flückiger hat inzwischen eine vollständige Uebersicht der bisherigen Angaben über die Herkunft, den Ursprung und die merkantilischen Verhältnisse des Weihrauchs im europäischen Handel bearbeitet und er zieht daraus die folgenden, Hanbury's Entscheidung bestätigenden Schlüsse:

Boswellia serrata Col. & Roxb. ist vermuthlich nur auf Indien beschränkt.

Im Grosshandel giebt es keinen indischen Weihrauch, aber vermuthlich stammt der seit einiger Zeit aufgetauchte Bombay-Mastix von jener *Boswellia serrata* oder einem nahe verwandten Baume.

Arabien liefert jetzt noch Weihrauch, aber einzig und allein, wie von jeher, die beschränkte Küstenlandschaft Mahrah an der zwischen Ras Fartak und Ras-Nus gelegenen Bucht, dem „Sinus Sachalites" der Alten.

Dieser Landstrich ist das berühmte Weihrauchland und sein

Weihrauchbaum ist die *Boswellia floribunda Royle* (*Bosw. papyrifera Hochst.*). Dieser Baum ist ausserdem verbreitet vom Ostkap Afrikas, Hafun (Guardafui), ja vielleicht von der Insel Socotra an durch die Somaliküste und Abyssinien bis in die Länder westlich vom obern Laufe des weissen Nils, überall in grosser Zahl gesellschaftlich auftretend und für sich oder zum Theil mit Mimosen Bestände bildend. Die Somaliküste scheint mehr Weihrauch zu erzeugen, als die arabische; das Product der ersteren ist gleich dem der arabischen und geht nach Aden und Makalla, von da gewöhnlich nach Bombay, weniger nach dem rothen Meere und nach Calcutta.

Die somalisch-arabische Waare gelangt aus Indien als „indischer Weihrauch" nach Europa.

Diese Behauptungen wünscht Flückiger doch noch durch weitere authentischere Nachweisungen begründet zu sehen.

Caesalpineae. Hymeneae etc. In Folge der von Worlée erschienenen Abhandlung über die verschiedenen Copalsorten (diese Abhandlung hat schon im vorjährigen Jahrgange des Archivs Aufnahme gefunden), hat sich Henkel veranlasst gefunden, auch seine Ansichten über die Herkunft und Eintheilung der Copalsorten auszusprechen. Henkel hält die Vertheilung der Copalsorten in harte und weiche für technische Anwendungen zwar sehr zweckmässig, aber die beste Uebersicht gewährt nach ihm die folgende Eintheilung derselben:

1. Afrikanischer Copal. Umfasst die auf der Ostküste von Afrika und auf Madagascar gesammelten und im Handel als Copal von Zanzibar, Mozambique, Madagascar und irriger Weise auch als ostindischer Copal vorkommende Sorten, welche man von *Hymenaea verrucosa* und *Trachylobium petersianum* ableitet. Henkel vermuthet, dass von daher auch der westindische Copal der pharmakognostischen Lehrbücher angebracht werde, welcher sich wie Worlée's Benguela-Copal verhalte und den man, wahrscheinlich unbegründet, von verschiedenen und selbst solchen *Hymenaea*-Arten ableitet, welche in Brasilien geringe weiche Copalsorten liefern.

Die von der Westküste von Afrika, namentlich Sierre Leone, Goldküste, Sclavenküste, Süd-Guinea etc., vorkommenden Copalsorten stammen theilweise von der *Guibourtia copalifera* und theilweise von verwandten und andern noch unbekannten Bäumen. Dazu gehören der Copal von Sierra Leone, Angola, Sudan, Cowora, Congo etc. Diese Arten haben meist eine kugelige Form und einen erdigen, weissgelblichen oder röthlichen Ueberzug, nach dessen Entfernung durch Abwaschen die härteren und besseren Sorten eine mit warzenförmigen Erhabenheiten, der sogen. Gänsehaut, versehene Oberfläche darbieten, ähnlich wie bei dem Zanzibar-Copal. Im Innern sind die Stücke sehr verschieden, theils durchsichtig und glasartig, theils opak, von blassgelblicher bis dunkelrother Farbe.

2. Amerikanischer Copal. Umfasst die weicheren Copalarten, welche als mexikanischer, brasilianischer und südamerikanischer Copal bekannt sind und welche sehr verschiedenen Bäumen, namentlich Arten von *Hymenaea* und *Trachylobium*, der *Vouapa phaseolacarpa*, nach Andern jedoch wahrscheinlicher verschiedenen Arten von *Elaphrium* und *Icica* ihren Ursprung verdanken sollen. Alle haben einen geringeren Handelswerth als die afrikanischen Arten. Henkel glaubt ferner nicht zu irren, wenn er auch die

westindischen Arten dazu rechnet und dieselben mit dem westindischen *Anime* der deutschen Pharmakognosten für identisch hält. Alle dahin gehörigen Arten sind meist grosse und ungleichartige Massen von sehr ungleicher Farbe und mit eingesprengten matteren, fast erdigen Stellen.

3. Australischer Copal. Dazu gehört allein nur der weiche Copal, welcher Kowrie- oder Cauri-Copal genannt wird, wie ihn Worlée charakterisirt hat.

4. Ostindischer Copal. Die dazu gehörigen Sorten scheinen nur ausnahmsweise in den europäischen Handel zu kommen. Henkel zählt dazu die nach Worlée angeführten Manilla-Copalarten, dann das Harz von *Vateria indica* (das *Piney resin* der Engländer), und darauf führt derselbe noch verschiedene Harze von ostindischen Bäumen auf, welche mehr oder weniger geeignet sind, den Copal in seiner eigentlichen Bedeutung zu ersetzen, so namentlich das Harz von *Shorea robusta* und *Sh. Tambugaia*, *Canarium strictum*, *rostratum* und *legitimum*, *Retinodendron Rassac*, *Dammara orientalis*, *Hopea micrantha* und *H. splendida*, mit der Bemerkung, dass der orientalische Dammar des Handels nicht bloss das Harz von *Dammara orientalis*, sondern auch das Harz von den erwähnten *Hopea*-Arten betreffen soll.

Nach Wiederhold soll zwar das beste Lösungsmittel für Copal Aceton sein, die Bereitung des Copalfirnisses mit Aceton wird aber wohl wegen des Kostenpreises desselben, à Loth 3—4 Sgr., auf grosse Schwierigkeiten stossen.

Bactryrilobium fistula. Als *Cassia fistula* ist bekanntlich die Gliederhülse nur von diesem Baume officinell geworden, derselben aber zuweilen auch die viel grössere Frucht von *Cassia brasiliana* und eine kleinere Frucht unsicheren Ursprungs untergeschoben oder damit verwechselt worden.

Die Angaben, welche Henry, Guibourt, Pereira und Dierbach über den Ursprung und die Abstammung dieser Drogue machen, erklärt Hanbury für nicht richtig, indem derselbe jetzt ausser Zweifel setzt, dass sie die Gliederhülse von

Cassia moschata Humb. et Bonpl. (*Cathartocarpus moschatus Don.*) betrifft, einem Baume, der auf der Landzunge von Panama und an den Strömen Magdalena, Orinoco und Cassiquiare in Neu-Granada einheimisch ist.

Zu dieser Entscheidung war Hanbury dadurch in den Stand gesetzt, dass er diese Früchte nicht allein von Morson als aus Neu-Granada nach London gekommen, sondern auch mit blühenden und beblätterten Zweigen begleitet von Hayes aus Panama zur Untersuchung bekam, so dass er die Früchte unter sich und mit denen von Guibourt vergleichen konnte, wobei sie sich nicht nur als völlig identisch herausstellten, sondern auch die botanische Identität des sie liefernden Baumes mit Humboldt's und Bonpland's *Cassia moschata* nachgewiesen werden konnte; Hanbury hat daher auch eine sehr genaue und entsprechende botanische Beschreibung von dem Baume geliefert.

Papilionaceae. Physostigma venenosum. Dr. v. Lingen berichtet über eine noch glücklich geheilte Vergiftung eines 22jährigen Mannes, welcher fast eine ganze Ordealbohne in der Meinung verzehrt hatte, dass die Früchte amerikanische Nüsse seien. Derselbe hatte keinen besonderen Geschmack daran bemerkt und erst nach $^1/_4$ Stunde bemerkte er die ersten Spuren einer Vergiftung, von welcher er durch Brechmittel etc. gerettet wurde.

Ueber eine in Liverpool vorgekommene und sehr grossartige Vergiftung mit Ordealbohnen giebt Edward's (*Pharm. Journ. and Transact. VI. 99, 134 u. 138*) einen kurzen Bericht, zufolge dessen 70 Kinder, meist unter 10 Jahren, $^1/_2$ bis 6 entschälte Samenkerne derselben verzehrt hatten. Die Vergiftungssymptome stellten sich erst nach $^1/_2$ Stunde ein, durch eine sorgfältige ärztliche Behandlung wurden sie fast alle gerettet, bis auf einen sechsjährigen Knaben, welcher 6 Kerne verzehrt hatte und der Vergiftung erlag.

Diese Ordealbohnen waren mit dem Schiff „Commodore" von der Westküste Afrikas nach Liverpool gekommen und in ganz sorgloser Weise mit Kehricht aus dem Schiffe ausgeworfen worden, wo sie dann jene dort spielenden Kinder an den Schutthaufen fanden und irrig als essbare Nüsse verzehrten.

Astragalus verus. Die verschiedenen Sorten von Traganth sind von Vogl auf ihre histologische Beschaffenheit studirt worden.

Der syrische Traganth zeigt unter einem Mikroskop mehr oder weniger zahlreiche deutliche Zellen mit in Wasser stark aufquellenden sich abblätternden und in demselben sich vertheilenden Zellwandschichten. In den Zellen rundliche oder ellipsoidische Stärkekörnchen mit deutlicher Centralhöhle. Einzelne Gewebsparthien.

Der Blätter-Traganth zeigt deutliche Zellwände, doch undeutliche Verdickungsschichten. Sehr zahlreiche, zu 2 bis 4 componirte Stärkekörnchen.

Der Faden-Traganth besitzt keine oder nur undeutliche Zellwände, dagegen zahlreiche einfache, sehr kleine Stärkekörnchen, häufig zu grösseren Gruppen zusammengeflossen und in Wasser aufquellend.

Der türkische Traganth bietet in dieser Beziehung mehrere Arten dar:

a) Ein kleiner Theil zeigt die Beschaffenheit des syrischen Traganths.

b) Der grösste Theil aus Holzgewebselementen bestehend, nämlich aus zum Theil Stärke führenden Holzfasern, weiter getüpfelten Gefässen, ganzen Markstrahlen, ausserdem vereinzelte, ellipsoidische oder eiförmige stark aufquellende Zellen enthaltend. Verschiedene Formen der Spiroiden, Markstrahlen etc. deuten auf mehr als eine Mutterpflanze.

c) Grosse rundliche und schlauchförmige Zellen von weisser Farbe, in Wasser stark aufquellend, ohne Schichtung und ohne Stärkekörnchen mit Inhalt, durch Chlorzinkjod sich nicht bläuend.

d) Grosse, länglich abgerundete Massen mit einem undeutlichen Zellengefüge, beim Druck zerspringend, zum Theil in Wasser sich vertheilend; einzelne mit einer sternförmigen Spalte versehene, grosse, runde Stärkekörner, vereinzelte, gelbe Bastzellen und Elemente des Holzes und der Rinde. Zumeist unorganische Theile enthaltend; die leichteren Stücke aus kleinen in Alkohol löslichen, durch Jodlösung sich gelb färbenden Bläschen und Körnchen bestehend. Verbrennt mit russender Flamme unter Entwickelung eines Geruchs nach Weihrauch. Ist also kein Traganth.

Mimoseae. Dryadeae. Rosaceae.

B. Pharmakognosie des Thierreichs.

Classis: Mammalia. Ordo: Bisulca. Classis: Phytozoa. Ordo: Deodrosoa.

C. Pharmakognosie des Mineralreichs.

Petroleum. Um sich von der Aechtheit des wahren Steinöls, welches aus dem südlichen Europa und dem westlichen Afrika kommt, zu überzeugen, da demselben seit mehreren Jahren sehr häufig ein Fabrikat aus dem nordamerikanischen Erdöle beigemischt ja auch selbst substituirt wird, giebt Hager die folgende Prüfungsweise an.

Man bringt das zu prüfende Steinöl und concentrirte Schwefelsäure von 1,842 bis 1,843 spec. Gew. zu gleichen Volumen in einer Proberöhre zusammen und sucht sie durch Hin- und Herschwenken mit einander zu vereinigen. Ist das Oel nun wahres Petroleum, so erfolgt dabei nicht die geringste Entwickelung von Wärme und scheidet sich das Oel dann in der Ruhe meist rasch von der braun oder schwarz gewordenen Schwefelsäure wieder ab. Durchschüttelt man sie dann noch einmal wieder mit einander und fügt nun ein den beiden Flüssigkeiten gleiches Volum Wasser zu, so entstehen nach dem Durchmischen sehr bald 2 Schichten, wovon die untere wässerige mehr oder weniger gefärbt ist, während das oben aufschwimmende Oel völlig klar erscheint und die Farbe beibehalten hat, welche es vorher hatte, also auch farblos ist, wenn es rectificirtes Oel war.

Alle aus dem amerikanischen Erdöle dargestellten und entweder beigemischten oder dafür substituirten Kohlenwasserstoffe rufen mit der Schwefelsäure andere Erscheinungen hervor. Sie erwärmen oder erhitzen sich entweder mit derselben beim Vermischen damit, oder es scheidet sich das Oel nach dem 5 Minuten langen Schütteln damit nur langsam wieder ab, oder es hat nach dem Zusatz von Wasser beim Abscheiden eine graue, rothe, violette, braune oder schwarze Farbe, während die untere Flüssigkeit weniger gefärbt erscheint, was gerade charakteristisch ist. Einige reine Benzole oder Benzine machen davon jedoch eine Ausnahme.

Eine Erhitzung des Steinöls bei dem Mischen mit concentrirter Schwefelsäure ist demnach ein Beweis der Beimischung oder Substitution mit anderen Kohlenwasserstoffen.

D. Pharmakognostische Miscellen.

II. Pharmacie.

A. Apparate und Geräthschaften. B. Pharmacie der unorganischen Körper.

1) Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Sulphur s. Sulfur.

Nitrogenium. Stickstoff. *Acidum nitricum.* Als eine der empfindlichsten Reactionen auf Salpetersäure empfiehlt Sprengel die Phenylschwefelsäure $= C^{12}H^5OSO^3 + HOSO^3$ zur Erkennung derselben natürlich gegenseitig anzuwenden, indem beide Körper durch ihre wechselseitige Einwirkung eine so intensiv bräunlichrothe Färbung hervorrufen, dass man durch dieselbe die Salpetersäure mit Phenylschwefelsäure und wiederum diese mit der Salpetersäure selbst in den geringsten Mengen erkennen kann, wo andere bekannte Proben im Stiche lassen. Zu diesem Endzwecke löst man 1 Th. Phenol (Carbolsäure) in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung ist nun das Reagens, womit die Salpetersäure auch in ihren Salzen sogleich erkannt wird, weil die überschüssige Schwefelsäure in dem Reagens sie daraus frei macht. Für die Probe

muss die Substanz fest und etwa + 100° warm sein: Lösungen sind also dahin zu verdunsten. Lässt man dann auf die erwärmte Substanz 1 oder 2 Tropfen Phenylschwefelsäure fallen, so erfolgt die erwähnte Färbung. Diese Probe ist namentlich wichtig, wenn man in dem Rückstande verdunsteter Mineralwässer die darin nur spurweise vorkommende Salpetersäure suchen will. Beim Vorhandensein organischer und durch die Schwefelsäure verkohlbarer Jodüre und Bromüre muss man der durch Phenylschwefelsäure gefärbten Masse etwas Ammoniak zusetzen, welches die frei gemachten Salzbildner farblos auflöst und nitrophenylsaures Ammoniak bildet, dessen charakteristisch gelbe Farbe nach dem Absetzen der Kohle in seiner Lösung nicht zu verkennen ist, wiewohl die Flüssigkeit auch eine smaragd-grüne Farbe angenommen haben kann. Auf diese Weise konnte Sprengel in dem Rückstande eines Tropfens Wasser, der nicht mehr als 0,0004 von 1 Milligrm. Salpetersäure enthielt, die Färbung noch deutlich beobachten.

Acidum hyponitricum. Die Untersalpetersäure = NO^4 kann, wie Weber gezeigt hat, eine bestimmte Verbindung mit Schwefelsäure bilden, welche nach der Formel NO^4,SO^3 zusammengesetzt ist und gebildet wird, wenn man die dampfförmige NO^4, die sich beim Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd entwickelt, so langsam auf wasserfreie Schwefelsäure wirken lässt, dass eine Erhitzung vermieden wird und damit die Schwefelsäure Untersalpetersäure = $NO^4,2SO^3$ hervorbringt, welche vielleicht auch eine Mischung von $NO^2,2SO^3$ und $NO^5,2SO^3$ sein kann. Diese Verbindung ist eine feste weisse Krystallmasse, welche leicht zerfliesst, leicht schmilzt und beim stärkern Erhitzen allmälig Sauerstoff abgiebt, bis sie in schwefelsaure Salpetrigsäure = $NO^3,2SO^3$ übergeht.

Diese Verbindung ist in der Wärme ein gelbes Liquidum, was beim Erkalten zu einer harten weissen Krystallmasse erstarrt, die in der Luft leicht zerfliesst und sich in Wasser sogleich mit Entwickelung von Stickoxydgas auflöst, worauf die Flüssigkeit sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure enthält.

Gleich wie die salpetrige Säure, vereinigt sich auch die Chlorsalpetrige Säure = $NClO^2$ mit wasserfreier Schwefelsäure zu einer der Formel $NClO^2 + 2SO^3$ entsprechenden Verbindung, welche eine weisse feste, blättrig krystallinische Masse bildet, die ohne Zersetzung schmilzt, aber in stärkerer Hitze gelb und später zersetzt wird. An der Luft wird sie feucht und beim Vermischen mit Wasser unter heftigem Zischen zersetzt in Schwefelsäure, Salzsäure, Stickoxydgas etc.

Nach Weber kann sich auch die chlorsalpetrige Säure mit flüchtigen Chlormetallen vereinigen, z. B. mit Antimonchlorid zu $SbCl^5 + NClO^2$, mit Zinnchlorid zu $SnCl^2 + NClO^2$ etc.

Phosphor. Arsenicum. Stibium. Chlorum.

Carbonicum. Kohlenstoff. *Aqua Laurocerasi.* Bezüglich der Ueberzeugung, welche man erlangt zu haben scheint, dass dieses Wasser sowohl unter allen Umständen zu wenig Blausäure enthalte und in diesem Gehalte höchst veränderlich sei, als auch weil die zu seiner Bereitung nöthigen frischen Blätter nicht immer und nicht allerwärts zu bekommen sind, hat man angefangen, das Kirschlorbeerwasser aus den neueren Pharmakopöen zu verbannen. Diese letztere Veranlassung zum Verbannen ist ebenso begründet als wohl niemals beseitigungsfähig und neue praktische Erfahrungen von Flückiger und von Vock weisen zwar aus, dass das Wasser, wenn man davon aus den Blättern eine denselben gleiche Menge

abdestillirt, sehr und dem Bittermandelwasser nahezu gleich reich an Blausäure sein, aber auch im Gehalt an derselben sehr variiren kann, selbst wenn die Blätter an einerlei Ort gewachsen, aber zu ungleicher Zeit dazu eingesammelt worden sind.

Die von Beiden angewandten Blätter waren von Ralligen am Thuner See bezogen und das Wasser daraus sorgfältig bereitet worden, zu 1 Pfd. aus jedem Pfund Blätter, und Flückiger hat seit 10 Jahren gefunden, dass dasselbe 0,08 bis 0,2 und im Durchschnitt 0,12 Proc. Blausäure enthalten kann. Es ist nicht bloss der Standort, sondern auch der alljährliche klimatische Wechsel, welcher die Erzeugung von Blausäure etc. in dem Kirschlorbeerwasser bedingt.

Vock destillirte 120 Pfd. aus derselben Quelle Mitte Juli 1864 bezogene frische schöne Blätter in 4 Fractionen zu 30 Pfd., er bekam also 4mal 30 Pfd. Wasser, worin er der Reihe nach 0,149, 0,151, 0,150, 0,149 Proc. Blausäure fand, wonach man als Mittelzahl 0,15 Proc. und nach den Vorschriften, welche 3 Pfd. Wasser von 2 Pfd. Blättern abzudestilliren fordern, 0,1 Proc. annehmen kann.

Weichen davon nun auch schon die Resultate von Flückiger mehr oder weniger ab, so ist dies noch ungleich mehr der Fall mit denen, welche Adrian aus Nizza und Caen bekam. Der Gehalt kann also wohl dem des Bittermandelwassers sehr nahe kommen, aber man hat ihn nicht in der Gewalt.

Aus Blättern, welche 5 Wochen später, in der zweiten Hälfte vom August ebenfalls aus Ralligen bezogen waren, bekam Vock ein Wasser, welches selbst 0,172 Proc., mithin reichlich so viel wie Bittermandelwasser, Blausäure enthielt.

2) Elektropositive Grundstoffe (Metalle) und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Natrium. Natrium. *Natron causticum.* Indem das Natronhydrat = NaO,HO eine immer ausgedehntere technische Anwendung findet und dazu im Grossen fabrikmässig dargestellt wird, fangen auch Verfälschungen damit an aufzutauchen, und so theilt Reichardt die Analyse eines solchen Fabrikats mit, welches in Jena das Pfund für 3 Ngr. verkauft wurde, äusserlich schön weiss und auf dem Bruch glänzend und krystallinisch war, aber bei der Analyse nach Procenten

Natronhydrat (NaO, HO)	53,330
Chlornatrium	33,280
Wasser	10,500
In Wasser unlösl. Theile	1 235

herausstellt, also etwa $^1/_3$ Kochsalz und $10^1/_2$ Proc. Wasser enthielt.

Referent bemerkt hierzu, dass bei Anwendung in der pharmaceutischen Praxis, ein solches Product jedesmal zu prüfen sei.

Ammonium. Barium.

Calcium. Chloretum calcicum. Bei Aufführung des Mann'schen Verfahrens (*Pharm. Ztschr. für Russland. II. 464*), um weisses, reines und eisenfreies Chlorcalcium darzustellen, bemerkt Wiggers, dass man noch einfacher und billiger dasselbe erhalten könne, wenn man die gesättigte Lösung von Kreide in Salzsäure mit etwas Kalkhydrat vermischt, einige Tage unter öfterem Durchschütteln maceriren lässt, erhitzt, filtrirt, den freien Kalk mit Salzsäure sättigt und verdunstet.

Calcaria hyposulphurosa = $CaO,S^2O^2 + 6HO$. Die unterschwefligsaure Kalkerde scheint sich nach den von Dr. Polli bei Lungenkrankheiten gemachten Anwendungen den officinellen Präpara-

ten anschliessen zu wollen, und legt daher Hager sowohl die schon länger bekannte Bereitungsweise von Herscher als auch eine neue Darstellungsart von ihm vor (*Pharm. Centralh. V. 25.*)

Die ältere Bereitung besteht darin, dass man 5 Th. gut gebrannten Kalk mit 60 Th. Wasser löscht, dann 10 Th. Schwefelblumen zusetzt, bis zur Lösung des Schwefels kocht und dann in die Flüssigkeit schwefligsaures Gas leitet, bis sie farblos und neutral geworden ist. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und zum Krystallisiren verdunstet.

Die neue Bereitung besteht darin, dass man eine warme Lösung von 22 Th. krystallisirten Chlorcalcium = Ca Cl + 6 HO Wasser mit einer warmen Lösung von 25 Th. krystallisirten unterschwefligsauren Natron in 30 Th. Wasser vermischt, die Mischung bis auf 38 Th. verdunstet, die Flüssigkeit von dem dabei abgeschiedenen Kochsalz noch warm abgiesst und krystallisiren lässt. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge wird dann noch mehr von dem Salz erhalten. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen wird zuletzt das erhaltene Salz von anhängendem Kochsalze befreit.

In beiden Fällen darf bei dem Verdunsten die Temperatur niemals über + 60° steigen, weil sonst unterschwefligsaure Kalkerde in Schwefel und schwefelsauren Kalk zerfällt.

Das Salz bildet grosse, klare, sechsseitige Säulen, die in einer Temperatur von + 40° verwittern, und sich in ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser lösen.

Ferrum. Eisen.

Tinctura Ferri acetici Rademacheri. Hager sowohl als Schenk haben übereinstimmend gefunden, dass die nach Schacht's Vorschrift hergestellte Tinctur den Uebelstand besitzt, dass sie basisch essigsaures Eisenoxyd enthält, dass sie in Folge dessen beim Aufbewahren trübe wird und einen Bodensatz ausscheidet, von dem sie schwer abfiltrirbar ist, und haben beide daher gesucht, die Vorschrift dahin zu verbessern, dass eine Tinctur erhalten werde, welche diesen Uebelstand nicht besitzt.

Hager fordert, dass man 4 Th. von dem nach der Preuss. Pharmakopöe officinellen *Liquor Ferri acetici* mit 7 Th. Wasser vermischt, die Mischung in einen offenen Kolben im vollheissen Wasserbade 4 bis 5 Stunden lang erhitzt, dann mit 10 Th. reinem Wasser und 10 Th. höchstrectificirtem Weingeist vermischt, die Mischung 8 Tage lang unter öfterem Durchschütteln an einen + 30° bis 40° warmen ganz dunkeln Ort stellt und nun auf die Weise durch ein befeuchtetes Filtrum filtrirt, dass man das Abgesetzte zuletzt auf dasselbe bringt. Die filtrirte Tinctur muss 30 Th. betragen und an einem schattigen und kalten Orte aufbewahrt werden.

Schenk dagegen hat folgende Vorschrift als zweckmässig erkannt.

I.

Rec. Ferri sulphuric. cryst. Unc. 4.
Aq. destillat. Unc. 2.
Acid. sulphur. rect. Dr. 6.
In patinam porcellaneam immissis et calefactis sensim instilla
Acid. nitrici pur. usque ad Dr. 9.
Oxydatione ferri oxydulati, calore adhibito, peracta ad spissitudinem extracti evapora. Massa dein diluatur addendo:
Aq. destillat. Unc. 30.

II.

Rec. Acidi acetic. dilut., quod in centenis part. 29 partes Acid. acetici monohydrati continet, Unc. 9.
Calcariae ust. pur. Dr. $10^1/_2$
antea exstinctas
Aq. destillat. Unc. 10.
Liquor filtretur.

III.

Rec. Liquores (I. u. II.) singuli obtenti et commixti diluantur
Spir. Vini rectificatiss. Unc. 36.
Aq. destillat. q. s.
ut pondus mixtionis exaequet Unc. 108.
Tum filtra et liquore admisce
Glycerini puri Unc. 6.
Sit liquor limpidus e rufo fuscus pond. spec. 0,990—995.
Continent ferri oxydat. part. 1. vel ferri metallici 0,67 in 100 partibus.

Wiggers schliesst hieran die Bemerkung: Sollte es aber nicht am einfachsten sein, dazu den officinellen *Liquor Ferri acetici* mit so viel *Acetum concentratum* zu vermischen, dass er gerade kein basisches Salz mehr abscheiden kann, und dann mit Alkohol und Wasser bis zur gehörigen Stärke und Eisengehalt zu verdünnen?

Der Zusatz von Glycerin scheint bedenklich, weil er auf Eisenoxyd reducirend wirken kann.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia lactica. Bei den Versuchen, welche Frederking zur Ermittelung eines praktischen Verfahrens zur Darstellung der neuerdings in der Kinderpraxis in Gebrauch gezogenen milchsauren Talkerde anstellte, hat derselbe gefunden, dass die milchsaure Talkerde sich leicht direct durch doppelte Zersetzung von milchsaurem Zinkoxyd und kohlensaurer Talkerde herstellen lässt, wenn man dieselben mit Wasser digerirt, das entstandene kohlensaure Zinkoxyd abfiltrirt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren verdunsten lässt. Die wechselseitige Zersetzung geht zwar ziemlich rasch von statten, aber jedenfalls muss die erhaltene milchsaure Talkerde doch auf einen Gehalt an Zinkoxyd dadurch geprüft werden, dass man die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in Ueberschuss versetzt, die dadurch gefällte Talkerde abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vermischt, das daraus dann Schwefelzink niederschlägt.

Auch ist nach Wiggers wohl zu beachten, dass das von der milchsauren Talkerde abfiltrirte kohlensaure Zinkoxyd einen etwaigen Ueberschuss von kohlensaurer Talkerde beigemengt enthält, für den Fall, dass man es noch anderweitig verwerthen wollte.

Frederking glaubt ferner, dass man die milchsaure Magnesia auch direct werde darstellen können, wenn man bei der Milchsäure-Gährung kohlensaure Talkerde, anstatt kohlensaurer Kalkerde, zusetzen und das aus der von der gegohrenen Mischung abfiltrirten Flüssigkeit durch Verdunsten erhaltene Salz durch Umkrystallisirungen reinigen würde.

Versuche müssen nun lehren, ob dieser Vorschlag sich praktisch wird ausführen lassen.

Cuprum. Kupfer. *Cuprum metallicum.* Zur Prüfung des Kupfers auf Arsenik empfiehlt Odling das folgende Verfahren:

Einige Grane des fein zerschnittenen Metallblechs werden in einer Retorte mit arsenfreier Salzsäure und so viel arsenfreiem Eisenchlorid übergossen, dass doppelt so viel Eisen als Kupfer vorhanden ist, und dann bis zur Trockne destillirt. In die Vorlage hat man ein wenig Wasser gegossen, von dem die übergehende Salzsäure nebst Arsenikchlorür, wenn das Kupfer arsenikhaltig war, aufgenommen wird und diese Flüssigkeit prüft man dann mit Schwefelwasserstoff auf Arsenik.

Manganum. Zincum. Cadmium. Bismuthum. Argentum.

Hydrargyrum. Quecksilber. *Unguentum Hydrargyri cinereum.* Verrier (*Journ. de Pharm. et de Ch. XLV. 408*) schlägt vor, diese Salbe mit der salbenartigen Masse, anstatt mit Fett, zu bereiten, welche aus 1 Th. Stärke und 15 Th. Glycerin auf die bekannte Weise erhalten wird. Die Verreibung des Quecksilbers geschieht zunächst mit $^1/_3$ jener Masse etwa $^1/_4$ Stunde lang, darauf mit dem zweiten hinzugefügten $^1/_3$ wieder $^1/_2$ Stunde lang und mit dem letzten $^1/_3$ noch so lange, bis in 2 Stunden die Salbe völlig fertig ist, welche viel haltbarer sein soll, als die mit Fett. (Die Glycerinsalben dringen aber schwieriger in die Haut ein und dürfen nur nach ärztlichem Gutheissen eingeführt werden. B.)

Aethiops Malouini ist nach Hager's Pharmac. Centralh. V. 36, eine Mischung von 1 Th. getödteten Quecksilber mit 2 Th. *Antimonium crudum*, also von dem *„Aethiops antimonialis"* dadurch verschieden, dass es nicht, wie dieser, Schwefelquecksilber, sondern getödtetes metallisches Quecksilber enthält, obgleich unter Umständen das letztere dem *Antimonium crudum* auch etwas Schwefel entziehen und damit Schwefelquecksilber bilden kann.

C. Pharmacie organischer Körper.

1. Pflanzensäuren.

Acetum crudum. Die wohl schon allgemein bekannte Prüfung des rohen Essigs auf eine Verfälschung durch Schwefelsäure, in Folge welcher man ihn zur Hälfte verdunstet, mit der 5fachen Volummenge 95 Proc. haltigen Alkohols vermischt, die dadurch ausgefällten schwefelsauren Salze abfiltrirt und zur Erkennung der in der Mischung aufgelöst gebliebenen freien Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt versetzt, ist von Girard (*Schweiz. Wochenschr. für Pharm. 1864. 155*) auf ihre Brauchbarkeit geprüft und dabei nur anwendbar gefunden, wenn die zugesetzte Schwefelsäure sehr bedeutend ist, aber nicht, wenn diese darin wenig beträgt.

Will man also auf diese Weise die etwa zugesetzte Schwefelsäure sicher nachweisen, so muss man den Essig, namentlich zuletzt, vorsichtig auf einem Wasserbade bis zur Trockne verdunsten, den trockenen Rückstand mit absolutem Alkohol ausziehen und in dem filtrirten Auszuge die Schwefelsäure mit Barytsalz suchen.

Man kann aber auch nach H. Rose den Essig mit kohlensaurem Baryt, der in Wasser zu einer Milch angerührt worden, eine Zeit lang schütteln, den Ueberschuss wieder abfiltriren und nach dem Auswaschen durch Auflösen in Salzsäure darin schwefelsauren Baryt suchen, welcher dann die freie Schwefelsäure enthält, welche vorhanden war, weil unter diesen Umständen der kohlensaure Baryt aus den gewöhnlich vorhandenen schwefelsauren Salzen die Schwefelsäure nicht wegnimmt.

Acidum uricum = $C^{10}H^4N^4O^6$. Nach vollendeter Untersuchung der Verbindung der Harnsäure mit Chinin hat Drigin (*Pharm. Ztschr. für Russl. III.*) auch die Gewinnung der Harnsäure und

ihre Fähigkeit studirt, mit Aethyl oder Aethyloxyd ätherartige Körper oder, wie er sie nennt, „Paarungen der Harnsäure mit Weingeist" hervorzubringen.

Da nun die Harnsäure eine pharmaceutische Bedeutung zu erlangen scheint, so theilt Wiggers die Gewinnungsweise derselben hier speciell daraus mit. Auf die dargestellten ätherartigen Körper als bis auf Weiteres ausschliesslich noch der Chemie angehörig weiset derselbe nur im Allgemeinen hin.

Die Excremente von Schlangen sind zwar das beste Material zur Darstellung der Harnsäure, aber bei der Seltenheit dieses Materials ist ihre Ausscheidung aus Guano und Vogelmist geboten, und Drigin zeigt nun, dass der getrocknete Mist von Hühnern im Sommer 6—8 und im Winter 10—12 Proc. Harnsäure enthält, und dass man dieselbe daraus reichlicher und eben so leicht, als aus Guano, auf folgende Weise rein gewinnen kann.

Man zieht den Mist 3 Mal nach einander mit verdünnter Kalilauge macerirend aus und fällt die filtrirten und vermischten Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Harnsäure wird ausgewaschen und in ungefähr 2 gleiche Theile getheilt, wovon man den einen in warmer verdünnter Kalilauge auflöst und den anderen mit Wasser zu einen dünnen Brei anrührt. Werden dann beide Theile unter Kochen und Umrühren zusammengebracht, so entsteht saures harnsaures Kali, welches sich abscheidet, dann abfiltrirt und ausgewaschen wird. Dieses unlösliche Kalisalz löst man nun in Kalilauge wieder auf, fällt aus der Lösung die Harnsäure mit Salzsäure aus und trocknet sie nach dem Auswaschen bei + 100°. Zur Entfernung der letzten Reste von den fremden färbenden Stoffen daraus, übergiesst man die zerriebene Säure mit Salzsäure von 1,1 — 1,12 spec. Gew., kocht sie damit etwas unter Umrühren, giesst die Salzsäure wieder ab, wiederholt das Kochen mit neuer Salzsäure noch einmal, wenn sie noch nicht ganz farblos war, wäscht aus und trocknet. Auf diese Weise erhielt Drigin die Harnsäure rein und weiss und die Kosten beliefen sich auf 3 Rubel fürs Pfund.

2. Organische Basen.

Diagnose organischer Basen. Die Ursache, warum es noch in der neueren Zeit hat vorkommen können, dass man Huanokin und β-Cinchonin als von dem natürlichen Cinchonin verschiedene Basen hat aufstellen können, sucht Delffs in dem Umstande, dass die Reagentienlehre für organische Körper weit hinter der für unorganische Körper zurückgeblieben sei und dass man sich auch *jetzt* noch wenig darum bemühe, diese Lücke, welche vor allem die Chinabasen betreffe, auszufüllen. Unter diesen Umständen sucht er die Chemiker auf das Kaliumplatincyanür zu lenken, welches aber zur Erkennung und Unterscheidung sowohl der Chinabasen als auch der übrigen organischen Basen geeignet sei und dabei den doppelten Vortheil darbiete, einerseits dass dasselbe nur einige Basen aus ihren aufgelösten Verbindungen mit Säuren fälle, und andererseits dass die gefällten neuen Verbindungen in heissem Wasser aufgelöst und daraus beim Erkalten in charakteristischen, namentlich mikroskopisch erkennbaren Formen wieder ausgeschieden erhalten werden können. Nicht fällbar sind Chinin und Cinchonidin, aber fällbar das Cinchonin und Chinidin und Delffs hat die drei folgenden gefällten und krystallisirten Doppelverbindungen bereits schon etwas genauer charakterisirt: die Cinchonin-Verbindung ist $= C^{40}H^{44}N^2O^2 + HCy + PtCy + 3HO$ und schmilzt beim vor-

sichtigen Erhitzen zu einem violetten Liquidum, was sich in höherer Temperatur schwärzt.

Die Chinidin-Verbindung gleicht im Ansehen dem Gentisin, ist aber blasser gefärbt. Die Brucin-Verbindung bildet sechsseitige und wahrscheinlich dem rhombischen System angehörige Tafeln.

Delffs behält die weitere Erforschung dieser und der Verbindungen anderer Basen weiteren Mittheilungen sich vor.

3. Eigenthümliche neutrale organische Körper. 4. Alkohole.

A. Dreiatomige Alkohole.

Glycerinum. Das unangenehme Prickeln, welches das Glycerin bei der äusserlichen Anwendung hervorruft, rührt nach Jesse von einem fremden Körper her, der noch nicht bekannt ist, der aber nach ihm daraus entfernt wird, wenn man das Glycerin mit Barytwasser vermischt, den dadurch entstandenen Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, filtrirt und wieder verdunstet.

Oleum Jecoris Aselli. Ueber den Ursprung, die Gewinnung und Beschaffenheit des Leberthrans, wie derselbe in dem russischen Gouvernement Archangel gewonnen wird, giebt Dragendorff (*Pharm. Ztschr. für Russl. III. 249*) sehr wichtige Nachrichten, indem diese Sorte dem Berger Leberthran gewiss vorgezogen zu werden verdiene, einerseits weil sie nur das ungemengte flüssige Fett aus der Leber von *Gadus Morrhua* betrifft, (also nicht, wie jener, aus den Lebern von *Gadus Callarias, G. Carbonarius, G. Molva* etc. durch einander gewonnen wird), und andrerseits, weil auf die Gewinnung mehr Sorgfalt verwandt wird, in Folge dessen er sich länger frisch erhält.

Nach dem Fange werden die Stockfische sofort aufgeschnitten, ausgeweidet, gewaschen und eingesalzen, die Lebern derselben aber besonders sogleich mit Wasser abgespült, abtropfen gelassen, zu Brei zerstampft oder zerhackt, dieser in gusseisernen Kesseln gelinde erhitzt und das dabei ausgeschiedene flüssige Fett daraus auf Segeltuch ohne alle Pressung in Ankerfässer abtropfen gelassen.

Der so zuerst erhaltene Leberthran ist hellgelb und bildet die auf den Bazars zum Verkauf ausgestellte Primasorte.

Durch nochmaliges Erhitzen der abgetropften Lebermasse und Auspressen in dem Segeltuch zwischen Holzplatten wird ein Leberthran gewonnen, der auf den Bazars als zweite Sorte ausgestellt vorkommt.

Diese zweite Sorte ist braungelb und besitzt den pikanten Geruch im höheren Grade. Zur Reinigung des rohen Thrans erster Sorte räth Dragendorff, denselben in cylindrischen Glasgefässen 3 bis 5 Tage lang der Sonne auszusetzen, dann vorsichtig vom schleimigen Bodensatz abzugiessen und noch durch grobes, aber staubfreies Pulver von frisch gebrannten Kohlen zu filtriren. So gereinigt soll er eine dem Mandelöl ähnliche hellgelbe Farbe haben, und sich in einem guten Keller jahrelang unverdorben erhalten.

Ob dieser archangelsche Thran auch in unsern Handel kommt, und ob er sich auch als Heilmittel so vorzüglich, wie er selbst ist, bewährt hat, ist noch nicht bekannt geworden.

Auch aus den Lebern einer anderen *Gadus*-Art fabriciren die Fischer noch einen Thran, den sie mit der obigen zweiten Sorte Leberthran vermischen und in grossen Ladungen ins Ausland verschiffen.

um alles mitgefällte Cyansilber daraus aufzulösen, während das Chlorsilber sich dabei nicht auflöst.

In einem käuflichen Bittermandelöl hat Hager 20 Proc. Chloroform gefunden.

Oleum Amygdalarum amararum aethereum. Die Prüfung des Bittermandelöls auf eine Verfälschung mit Nitrobenzid geschieht nach Dragendorff (*Pharm. Ztg. für Russl. III. 233*) am besten auf folgende Weise:

Hat man ein mit 10—20 Proc. Nitrobenzid verfälschtes Bittermandelöl, und versetzt man davon 10—15 Tropfen mit 4—5 Tropfen Alkohol und legt ein Stückchen Natrium hinein, so umlagert sich dieses Stückchen, nicht wie beim reinen Bittermandelöl, mit weissen, sondern mit gelben bis braunen Flocken um so mehr, je grösser der Gehalt an Nitrobenzid ist. Diese Reaction ist schon augenblicklich erkennbar, wo das Natriumstück in die Flüssigkeit gelangt. Bei einer Verfälschung mit 30—50 Proc. Nitrobenzid wird die ganze Flüssigkeit dunkelbraun und dickflüssiger.

Diese Prüfung übertrifft für die Praxis die bekannte Ueberführung des Nitrobenzids in Anilin.

Dragendorff empfiehlt bei der Prüfung der ätherischen Oele nach seiner Methode mit Natrium, um eine zu heftige Reaction und Explosion zu vermeiden, nur allemal 10—15 Tropfen reines zu prüfendes Oel mit einem linsengrossen Stückchen Natrium zu versetzen etc. Nach einer Mittheilung des Dr. Herzog begegnete es demselben, dass bei der Prüfung des *Oleum Citri* auf diese Weise die Mischung explosionartig aus der Proberöhre umhergeschleudert wurde.

Oleum Neroli. Zur Erkennung des echten Pomeranzenblüthenöls hat Hager die folgende Eigenthümlichkeit desselben entdeckt: Man löst in einer Probirröhre 3 Tropfen des Oels in 40 bis 50 Tropfen Alkohol von 90 Proc. auf, fügt unter gelindem Schütteln etwa $^1/_3$ vom Volumen der Lösung concentrirte Schwefelsäure von 1,830 bis 1,836 hinzu und bewirkt die völlige Mischung durch gelindes Agitiren. Ist das Oel rein, so nimmt die Mischung eine mehr oder weniger röthlich dunkelbraune Farbe an, deren Ton um so lebhafter, je frischer das Oel ist. Alle andern Oele von Aurantiaceen, mit denen das Neroliöl verfälscht sein kann, geben bei jener Probe nur helle, theils ocherfarbene, röthliche und theils rothe Mischungen, und diese selbst bedeutend hellfarbiger, wenn das echte Neroliöl auch nur mit 20 Proc. davon verfälscht war. Vor der Prüfung muss das Oel auf Ricinusöl oder ein anderes fettes Oel untersucht werden, weil diese sonst durch die Schwefelsäure eine dunkle Farbe erzeugen.

Oleum Rosarum. Die Prüfung des Rosenöls nach Guibourt erkennt Hager in Rücksicht auf die Probe mit concentrirter Schwefelsäure und Jod zwar als empfehlenswerth, aber noch nicht hinreichend, wenn die Verfälschung nur eine geringere war, so wie auch nicht für gewisse Oele, wie z. B. das Geraniumöl, welches sich im Joddampfe erst nach $^1/_2$ Tage färbt und ein damit verfälschtes Rosenöl darin erst nach 8—10 Stunden schwarz wird. Will man das Rosenöl selbst auf die geringsten Verfälschungen prüfen, so reicht es dazu nach Hager hin, dass man einerseits die von Guibourt empfohlene Probe anstellt, und andererseits, wenn man daneben noch die von ihm aufgestellte Prüfung ausführt und zwar auf folgende Weise: Man vermischt durch gelindes Schütteln 5 Tropfen des zu prüfenden Rosenöls mit 20 Tropfen einer con-

centrirten Schwefelsäure. In allen Fällen entsteht sowohl bei dem echten als dem verfälschten Rosenöl unter freiwilliger Erhitzung eine dickflüssige, dunkelgelbbraune oder dunkelrothbraune Mischung, die man nach dem Erkalten mit 3 Drachmen absolutem Alkohol durchschüttelt; das echte Rosenöl giebt eine fast klare und nach dem Erkalten bis zum Sieden ganz klare, gelbbräunliche Lösung, die auch beim längeren Stehen klar bleibt. Enthält aber das Oel beigemischtes *Ol. Geranii*, *Ol. Palmae Rosarum*, *Ol. Pelargonii rosei* etc., so erfolgt nur eine trübe und anders gefärbte oder dunklere Lösung, in der sich ein Bodensatz bildet. Durch Erhitzen schmilzt der Bodensatz zusammen und aus der Quantität der sich absetzenden Substanz kann man auf die Menge des beigemischten Oels schliessen.

Die Prüfung beruht also auf der Löslichkeit der aus dem Rosenöle durch die Schwefelsäure entstehenden harzähnlichen Masse in absolutem Alkohol, während die dadurch aus andern Oelen erzeugte Masse nur theilweise darin löslich ist.

Oleum Sinapis aethereum. Ueber die Quantität von diesem Senföl, welche aus dem Senfsamen erhalten wird, giebt Lengerfeld (*Pharm. Ztschr. für Russl. III, 128*), der sich mit der Darstellung desselben in Sarepta im Grossen beschäftigt, die Resultate seiner Operationen an. Er schätzt die von ihm erhaltene Ausbeute im Durchschnitt auf 4 Unzen von 100 Pfund. Andere aus Sareptaer Senffabriken bezogene Senfmehlportionen haben ihm auch andere Ausbeute gewährt: so erhielt er öfters aus 8 Centnern 6 Pfund und auch aus $9^3/_4$ Centnern $8^5/_6$ Pfund ätherisches Senföl.

Die Angaben von Cassebaum und Mohr, indem der Erstere aus 10 Pfd. Senfmehl 14, und der Letztere aus 15 Pfd. 10 Drachmen Oel erhalten haben will, zieht Lengerfeld in Zweifel, weil er als stärkste Ausbeute aus 3200 Pfd. besten Senfmehls nur $14^1/_2$ Pfund Senföl erzielt habe.

Zur Prüfung des Senföls auf Verfälschung mit Alkohol empfiehlt Hager die von Dragendorff angegebene Probe mit Natrium ganz besonders.

Die Prüfung auf eine Verfälschung mit Terpenthinöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, Benzinen und andern billigen Oelen geschieht nach Hager einfach und summarisch mit reiner concentrirter Schwefelsäure, von der bei gewöhnlicher Temperatur 8—10 Theile einen Theil Senföl, wenn es rein ist, völlig klar und nur gelblich gefärbt auflösen, während die Lösung roth, braunroth oder braun gefärbt erhalten wird, wenn das Senföl irgend eines der erwähnten Oele beigemischt enthält. Enthält das Oel wahres rectificirtes Petroleum, so löst sich dieses in der Schwefelsäure nicht auf, sondern dasselbe scheidet sich nach dem Schütteln in der Ruhe klar wieder ab. In diesem Falle müssen von dem Oele 15 bis 20 Tropfen mit 150 bis 200 Tropfen Schwefelsäure behandelt werden, um ein klar sichtbares Resultat zu erzielen, während man im ersten Falle nur 5 Tropfen des Oels mit 50 Tropfen von der reinen concentrirten Schwefelsäure zu mischen braucht.

D. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

Aquae medicatae.

Chartae medicatae. Charta nitrata. Für die Bereitung dieses Palliativmittels, gegen Asthma in Gebrauch gekommenen Salpe-

terpapiers löst man 1 Th. chlorfreien Salpeter in 6 Th. Wasser, tränkt mit der Lösung mitteldickes Fliesspapier und lässt dieses wieder trocknen. Für die Anwendung legt man ein Stück davon, welches die Grösse eines halben Octavblattes hat, auf einen Teller, zündet dasselbe an einer Ecke an und lässt dann den bei dem dann verpuffenden Verbrennen des ganzen Stückes aufsteigenden Dampf von dem Patienten einathmen. Wenn der Anfall dann noch nicht nachlässt, wir derselbe Gebrauch noch einmal wiederholt.

Spiritus abstracti. Spiritus Formicarum. Bei der Bereitung des Ameisenspiritus bleibt nach Peltz (*Pharm. Ztschr. für Russl., III. 190*) in der rückständigen Ameisenmasse noch so viel Ameisensäure zurück, dass es sich vielleicht der Mühe lohnt, sie daraus zu gewinnen. Derselbe hatte nämlich von 10 Pfd. frischen Ameisen nach Vorschrift den Ameisenspiritus abdestillirt und unterwarf dann den Rückstand einer Dampfdestillation in der Art, dass der Wasserdampf aus dem Rohre von unten durch die Ameisen aufströmte. Erst als 52 Pfd. Destillat erhalten worden waren, hörte das Nachfolgende auf, sauer zu reagiren. Das Destillat wurde genau mit kohlensaurem Natron gesättigt und verdunstet, wobei es 6 Unzen trocknes ameisensaures Natron zurückliess, woraus mit $4^1/_2$ Unzen Schwefelsäure und 3 Unzen Wasser 5 Unzen einer Ameisensäure abdestillirt wurden, welche 1,08 spec. Gew. hatte und von der 100 Theile zur Neutralisirung 111 Theile kryst. kohlensaures Natron bedurften. (Ref. bemerkt hierbei: Ist jenes ameisensaure Natron rein gewesen, so würden die 6 Unzen ungefähr $3^1/_4$ Unzen wasserfreie Ameisensäure ausweisen, welche in dem Rückstande von 10 Pfund Ameisen geblieben und welche vielleicht mehr beträgt, als der davon abdestillirte Spiritus davon mit übergeführt hat und enthält.)

Peltz wünscht und wohl mit Recht, dass Pharmakopöen diese Nachweisung dahin berücksichtigen möchten, dass sie entweder die zurückbleibende Ameisensäure nach seiner Methode darzustellen und dann den vorher erhaltenen Spiritus zusetzen lassen, oder diesen Spiritus noch einmal über eben so viel frische Ameisen zu destilliren fordern, um ein kräftiges Mittel herzustellen, was dessen verlorenen Ruf villeicht wiederherzustellen im Stande sei.

Trochisci. Trochisci Zingiberis. Vorzüglich gute Ingber-Plätzchen werden nach Björklund (*Pharmac. Zeitschr. für Russl. II. 167*) auf folgende Weise erhalten:

Rec. Sacchari albi part. 1000
Tragacanth. pulv. part. 10
Gummi arab. pulv. part. 10
Tinct. Zingiberis part. 150.
Aquae frigidae quantum sufficit, ut fiat massa, ex qua formentur Trochisci, qui siccati sint ponderis gran. 16.

Jede Pastille enthält das in Alkohol Auflösliche von ungefähr 1 Gran Ingberwurzel und sind den mit Pulver bereiteten Plätzchen ihres angenehmen Geschmacks und Ansehens wegen vorzuziehen. Durch grössere oder kleinere Mengen von der *Tinct. Zingiberis* kann man sie schärfer oder schwächer im Geschmack herstellen.

(Diese Masse wird sich auch, ausgewalzt und in kleine Täfelchen geschnitten und getrocknet, sehr gut als sog. gebackener Ingber (*Zingiber factitium*) eignen. B.)

Die dazu nöthige *Tinct. Zingiberis* wird folgendermassen bereitet:

Rec. Rad. Zingiber. part. 2
Alcoholis (0,933 pond. spec.) part. 5.
Digere per dies 4 calore 30—50° in vase clauso saepius agitando, tum exprime et filtra.

E. Geheimmittel. — F. Miscellen.

1) Goldtinte wird sehr schön und dauerhaft erhalten, wenn man in Schuppen krystallisirtes Jodblei mit einer Lösung von Gummi in Wasser zusammenreibt. Soll sie etwas dunkler sein, so fügt man etwas Jod hinzu. Die Tinte muss beim jedesmaligen Gebrauch gut durchgeschüttelt werden. (*Pharm. Ztschr. für Russl. III. 161.*)

2) Eisenmennige ist nach Payen (*Deutsche Ind.-Ztg.*) ein Gemenge von 75 Proc. reinem Eisenoxyd und 25 Proc. Thon. Sie scheint zu Malerfarben mit Firniss sowohl wegen des Preises, als auch wegen Dauerhaftigkeit und Indifferenz gegen Metalle die Bleimennige sehr verdrängen zu wollen.

3) Schwarze Tinte auf weisse Oelfarbe wird (*N. Jahrb. für Pharm. XXII. 285*) erhalten, wenn man 8 Th. *Gummi arabicum* in 300 Th. Wasser löst und mit dieser Lösung eine sehr fein geriebene Mischung von 30 Th. Grünspan, 30 Th. Salmiak und 8 Th. Kienruss innig mischt. Man kann sich auch feingeriebener Tusche bedienen mit einer Mischung gleicher Theile Gummilösung und Glycerin bis zu einem zweckmässigen Liquidum vermengt.

4) Dr. Mampé's echte bittere Tropfen, welche in der Mark von Kaufleuten (1 Pfd. mit der Flasche 9 Sgr.) viel verkauft werden, sind nach Hager (*Pharm. Centralh. V. 371*) nach folgender Vorschrift bereitet:

Rec. Cass. Cinnamomi
Cort. Aurant. expulp.
Herbae Card. bened.
Rad. Galangae
„ Gentian. ana part. 2.
Pom. Aurant. immat. part. 4.
Caryophyll. part. 1.
Cont. et concisis. effundantur,
Spir. Vini rectificatiss. part. 105
Aq. communis part. 55.
Macera per hebdomadem, tum exprime et filtra.

5) Heilmittel-Formen der Wiener Kliniken. (*Ztschr. des österreich. Apoth.-Ver. II. 37.*)

1. Tinctura ad Scabiem von Hebra.

Rec. Flor. Sulfur. Unc. 2
Cretae pulv. Unc. 4
Bitumin. Fagi Unc. 6
Sapon. virid. Libr. 1
Alcohol rectif. Libr. 1. Misce.

Diese Mischung reicht für 10 Männer aus.

2. Unguent. ad Scabiem von Hebra.

Rec. Sulfur venal. Unc. 6
Ol. Fagi empyr. Unc. 6
Cretae alb. Unc. 4
Sapon. virid. Libr. 1
Axung. Porci Libr. 1.

Diese Mischung wird bei Frauenzimmern angewandt.

3. Unguent. ad Scabiem Rochat.

Rec. Calomel Scrup. 1
Jodi puri Gran. 7
Axung. Porci Unc. $^1/_2$ — 2. M. D.

4. Unguent. Diachyli.

Rec. Empl. Lytharg. simpl. pars 1
Ol. lini rec. pars 1
M. leni igne.

5. Unguent. Walhofii.

Rec. Mercur. praec. rubr. Drchm. 1
Ungt. commun. Unc. 1. M.

6. Pilulae asiaticae.

Rec. Acid. arsenicosi Gr. 66
Piper niger Dr. 9
Gummi mimos. Dr. 2
Aq. communis
Gummi arab. ana q. s.
ut f. pilul. No. 800. Sign. 1—3 Pillen täglich.
(1 Pille enthält 0,0825 Gran Arsenik.)

7. Pilul. arsenicales (Hebra).

Rec. Acid. arsenicosi Gr. 1
Mucil. Gummi arab.
Aq. communis ana q. s.
u. f. Pilul. No. 12. Sign. Täglich 1 Stück.

8. Solutio Pearsonii (Aq. arsenic. Pearsonii).

Rec. Natri arsenici Gr. 4
Aq. destill. Unc. 4. M.

9. Solutio arsenic. Bietti.

Rec. Ammon. arsenici Gr. 4
Aq. destill. Unc. 4. M.

Der Reichhaltigkeit des Materials wegen sowohl, als auch wegen der Vortrefflichkeit der Zusammenstellung und der Kritik weise ich in allem Uebrigen auf das Werk selbst hin, und empfehle deshalb die Einführung desselben in die Lesezirkel des Vereins aufs Angelegentlichste.

II. Theil.

Bericht über die Leistungen in der Pharmakodynamik und Toxikologie; von Dr. Theodor Husemann in Göttingen.

Der Inhalt dieses Theiles hat nur für den Mediciner Bedeutung, weshalb ich auch nur denselben hier anzeigend berühre,

jedoch ein Referat Husemann's über zwei merkwürdige Fälle von langjährigem Verbrauche grosser Gaben von Morphium resp. Opium von J. Samter und Albin Eder daraus entnehmen will. J. Samter theilt einen Fall mit, einen an chronischer Magenkrankheit leidenden Maurer betreffend, der zur Stillung seiner Schmerzen täglich 3 — 4 Gran Morphium circa drei Jahre hindurch nahm und in einer genau controlirten Periode von 323 Tagen nicht weniger als 1323 Gran Morphium verzehrte, und A. Eder, einen Prediger betreffend, der wegen chronischen Gelenkrheumatismus 11 Jahre lang täglich Opiumpräparate nahm, anfangs kleine Dosen Opiumtinctur, 6 Tropfen, später 10, nach 14 Tagen 15 und nach einigen Monaten 20 Tropfen vor dem Schlafengehen, im Jahre darauf auch bei Tage und zwar dreimal täglich $^1/_2$ Drachme, in den folgenden Jahren bis auf 1 Unze täglich steigend; 3 Jahre vor seinem Tode Opium in Substanz, anfangs täglich 18, später 120 — 160 Gran pro die; $1^1/_2$ Jahre später Morphium und zwar von Anfang an je 7 Gran alle 9 Stunden, einige Monate darauf 27 Gran in 24 Stunden; erst jetzt traten Intoxicationserscheinungen auf, in Folge dessen man versuchte, die ungeheure Morphiumquantität heimlich zu mindern, aber Patient konnte es nicht aushalten und das auf Skoda's Rath genommene Colchicin war wirkungslos. Endlich versagte auch Morphium den Dienst und selbst 45 Gran in 24 Stunden schafften keine Ruhe, auch zuletzt Chinin konnte den endlichen Tod *ex marasmo* nicht hindern.

Diese Auszüge aus dem Jahresberichte beweisen aufs Neue seine Reichhaltigkeit.

Dr. L. F. Bley.

Handbuch der physiologischen Botanik, in Verbindung mit H. de Bary, Th. Irmish, N. Pringsheim und J. Sachs herausgegeben von W. Hofmeister. 4ter Band. Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen. Untersuchungen über die allgemeinen Lebensbedingungen und die Functionen ihrer Organe, von Professor Dr. Julius Sachs. Mit 30 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Leipzig, im Verlage von Wilhelm Engelmann. 1865.

In dem Vorworte sagt der in der wissenschaftlichen Welt rühmlichst bekannte Verfasser, als Autorität in diesem Zweige der Botanik, „dass diese Arbeit zeigen soll, in wie weit es den physiologischen Forschungen bisher gelungen ist, die allgemeinen Lebenserscheinungen der Pflanzen und ihrer Einzelorgane zu zerlegen und auf ihre Ursachen zurückzuführen". Zu diesem Zwecke musste zunächst die einschlägige Literatur so vollständig als möglich gesammelt werden; eine Arbeit, die den Verf. mehrere Jahre in Anspruch nahm, und wo die Originalabhandlungen nicht zu beschaffen waren, mussten die Angaben aus zweiter Hand genommen werden; in diesem Falle ist es mit Vorsicht geschehen und wurde in den Citaten angemerkt. Die Hauptsache war es nun, aus der gesammten Literatur das Wichtigste und Feststehende von dem Zweifelhaften und Unbedeutenden zu sondern, die Thatsachen zu

ordnen und die Ansichten zu prüfen. Dieser kritische Theil der Arbeit, dem der Verf. vorzugsweise Zeit und Mühe widmete, weil davon zunächst der wissenschaftliche Werth derselben abhing. Kritischen Erörterungen sind in der Darstellung nur da, wo es unumgänglich nothwendig schien, einige Zeilen gewidmet; meistens zog es der Verf. vor, das Resultat als solches hinzustellen und das etwa Zweifelhafte durch die Form des Ausdrucks zu deuten. Das so seinem Inhalte nach gesichtete Material ist nun in einer Form dargestellt, welche durch ihre Gliederung nicht nur eine leicht zu gewinnende Uebersicht gewährt, sondern auch die Hauptergebnisse der Forschung in möglichst scharfen Umrissen hervortreten lässt.

Der Verf. hat in dieser Experimental-Physiologie der Pflanzen die Eintheilung und Darstellungsweise der ihm bekannten Lehrbücher der Pflanzenphysiologie nicht benutzt, sondern die Anordnungen nach einem andern Plan gewählt, weil dieses ihm für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft hinreichend gerechtfertigt erschien.

Nach unserm Dafürhalten kann die Auffassung dieses für die physiologische Botanik wichtigen Werkes nur in seinem ganzen Zusammenhange studirt werden, um einen richtigen Blick in diese lehrreiche Arbeit erhalten zu können. Deswegen erscheint es uns auch hinreichend, hier nur den reichen Inhalt übersichtlich folgen zu lassen.

I. Licht. Die Wirkung des Lichtes auf die Vegetation. a) Durchleuchtung der Pflanzentheile. b) Einfluss des Lichtes auf die Entstehung und Zerstörung der Pflanzenstoffe. c) Wirkung des Lichts auf die Assimilation der chlorophyllhaltigen Zellen. d) Beziehung des Lichts zur Formbildung der Pflanzen. e) Wirkung des Lichts auf Gewebespannung.

II. Wärme. Die Wirkung der Wärme auf die Vegetation. a) Ursachen, welche die Temperatur im Innern der Pflanzentheile bestimmen. b) Untere und obere Temperaturgrenze der Vegetationsprocesse. c) Beschädigung der Pflanze durch Abkühlung unter die untere und Erwärmung über die obere Temperaturgrenze. d) Verlauf der Vegetationsvorgänge bei verschiedenen Temperaturen der Grenzwerthe.

III. Elektricität. Wirkung der Elektricität auf die Pflanzen und die elektrometrischen Einrichtungen in denselben.

IV. Schwerkraft. Wirkung der Schwerkraft auf die Vegetation.

V. Nährstoffe. Die Nährstoffe der Pflanzen. a) Allgemeines. b) Elemente der verbrennlichen Substanz. c) Aschenbestandtheile.

VI. Aufnahme der Nährstoffe. Ueberführung des Wassers und der gelösten Stoffe aus der Umgebung in die Pflanze.

VII. Wasserströmung. Die Wasserströmung durch die Pflanze. a) Auftrieb des Wassers durch die Wurzel. b) Fortleitung des Wassers durch das Holz. c) Transpiration. d) das Zusammenwirken der Wurzelkraft, der Wasserleitung im Holze und der Transpiration.

VIII. Durchlüftung. Ueber die Bewegung der Gase in den Pflanzen.

IX. Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs. Die Athmung der Pflanzen, Wärmebildung und Phosphorescenz. a) Athmung. b) Wärmebildung. c) Phosphorescenz.

X. Stoffmetamorphose. Die genetischen (ursprünglichen) Beziehungen der Stoffe, aus welchen die organisirten Zellentheile sich aufbauen. a) Baustoffe der Protoplasma-Gebilde. b) Baustoffe der Zellenhaut.

XI. Stoffwanderung. Translocation der plastischen Stoffe in den Geweben.

XII. Molecularstructur. Ueber die Molecularstructur der organisirten Zellentheile. a) Stärkekörner. b) Zellstaub. c) Krystalloide. d) Protoplasma.

XIII. Gewebespannung. Bewegungen, welche auf der Spannung schwellender und passiv gedehnter Schichten eines Gewebes oder einer Zellenhaut beruhen. a) Grunderscheinungen. b) Mechanik der auf der Gewebespannung beruhenden Bewegungen.

Nach obiger Zusammenstellung belehrt uns diese Experimental-Physiologie der Pflanzen nicht allein über das schon Vorhandene in diesem Zweige der wissenschaftlichen Botanik, sondern der geistreiche Verfasser führt uns auch noch eine grosse Reihe von neuen Forschungen, Beobachtungen, Experimenten und gewonnene Resultate vor, welche eine unermüdliche Ausdauer und tief durchdachte Studien voraussetzen, und der Sachkenner wird nach obiger Uebersicht das Bedeutende der Arbeit ermessen können.

Was die sonstige artistische Ausstattung des Buches betrifft, so muss man der Verlagshandlung gegenüber gern gestehen, dass dieselbe in jeder Beziehung untadelhaft genannt werden kann.

Dr. M. J. Löhr.

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten, 1866. No. I.

Artus, Prof. Dr. Wilib., Atlas aller in den neuesten Pharmakopöen Deutschlands aufgenommenen officinellen Gewächse. Mit 300 illum. Kupftaf. 16—20. Lief. hoch 4. (25 col. Kupftaf. u. Text S. 137—176.) Leipzig, Baensch's Verl. à $^1/_3$ ℛ.

Arzneitaxe, königl. preuss., für 1866. gr. 8. (64 S.) Berlin 1866, Gärtner. baar n. $^1/_3$ ℛ.

Barth, L., Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Innsbruck. I. Zur Geschichte des Tyrosins. Lex.-8. (5 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 2 *sgr.*

Bates, Henry Walt., der Naturforscher am Amazonenstrom. A. d. Engl. Mit 8 Kupf., zahlr. Holzschn. u. 1 Karte. gr. 8. (VIII u. 416 S.) Leipzig 1866, Dyk. n. $3^1/_2$ ℛ.

Bauer, Prof. A., über einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2}. Lex.-8. (5 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 2 *sgr.*

Beobachtungen, meteorologische, in 88 Stationen der Schweiz. Publicationen der schweizer Centralanstalt für Meteorologie. 2. Jahrg. 1865. 12 Hefte. gr. 4. (à ca. 50 S.) Zürich, Höhr in Commiss. n. n. $7^1/_2$ ℛ.

Bericht, erster, der naturwissenschaftl. Gesellschaft zu Chemnitz, umfassend die Jahre 1859—64. gr. 8. (80 S.) Chemnitz, Focke. n. 4 *sgr.*

Krause, Prof. Dr. W., die deutschen Naturforscher-Versammlungen. gr. 8. (29 S.) Göttingen, Deuerlich. 1/6 ℛ.

Krenner, J. A., krystallographische Studien über den Antimonit. Mit 11 lith. Taf. Lex.-8. (46 S. mit eingedr. Holzschn.) Wien, Gerold's Sohn. n. 1 1/3 ℛ.

Kützing, Prof. Dr. Frdr. Traug., Tabulae phycologicae oder Abbildungen der Tange. 15. Bd. 6—10. Lief. od. 146—150. Lief. des ganzen Werkes. gr. 8. (50 Steintaf. u. 12 S. Text.) Nordhausen, Förstemann's Verlag. In Mappe à Lief. baar n. 1 ℛ: col. à n. 2 ℛ.

Laban, F. C., Flora der Umgebung von Hamburg und Altona. 8. (IV u. 164 S.) Hamburg, B. S. Berendsohn. n. 12 *sgr.*

Langethal, Prof. Dr. Chr. Ed., Lehrbuch der landwirthschaftl. Pflanzenkunde. A. u. d. T.: Die Süssgräser. 4. Aufl. mit viel. Abbild. u. 12 lith. Taf. gr. 8. (197 S.) Jena 1866, Cröcker. 1 1/4 ℛ.

Leukart, Dir. Prof. Dr. Rud., Bericht über die wiss. Leistungen in der Naturgeschichte der niederen Thiere während des Jahres 1863. gr. 8. (148 S.) Berlin, Nicolai's Verl. 1 1/3 ℛ.

Lindes, weil. Prof. Dr. A. W., vollst. Wörterbuch zur Pharmac. borussica. Für angeh. Aerzte u. Apotheker herausg. Zur 7ten Ausg. der Pharmakopöe neu bearb. v. Dr. E. Lindes. 3. verm. u. verb. Aufl. gr. 8. (X u. 165 S.) Leipzig 1866, H. Schulze. 1 ℛ.

Loschmidt, J., Beiträge zur Kenntniss der Krystallformen organischer Verbindungen. Mit 1 lith. Taf. Lex.-8. (6 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 3 *sgr.*

Loew, Ernest, de Casuarinearum caulis foliique evolutione et structura. Dissertat. inaugur. botan. gr. 8. (54 S.) Berlin, Calvary & Comp. baar n. 1/3 ℛ.

Molin, G., über das Carthamin. Lex.-8. (3 S.) Wien, Gerold's Sohn. n. 1 1/2 *sgr.*

Marquart, Dr. Clamor, Lehrbuch der prakt. u. theoret. Pharmacie. 2. Aufl. Bearb. v. Dr. Ernst Hallier u. Dr. Herm. Ludwig, Proff. 9—12. Heft. gr. 8. (3. Bd. S. 65—704.) Mainz, Kunze. à 2/3 ℛ.

Miquel, Prof. F. A. Guil., Prolusio florae Japonicae. Fasc. I. Fol. (48 S.) Amstelodami. Leipzig, Fr. Fleischer. n. 1 5/6 ℛ.

Molendo, Ludw., Moosstudien aus den Allgäuer Alpen. Beiträge zur Phytogeographie. gr. 8. (164 S.) Leipzig, Engelmann in Commiss. n. 1 1/3 ℛ.

Muspratt's theoret., prakt. und analyt. Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearb. von Dr. F. Stohmann. 2. verb. u. verm. Aufl. 2. Bd. 1—12. Lief. gr. 4. (768 Sp.) Braunschweig, Schwetschke u. Sohn. à n. 12 *sgr.*

Neilreich, Ober-Landger.-Rath Dr. Aug., Aufzählung der in Ungarn und Slavonien bisher beobachteten Gefässpflanzen nebst einer pflanzengeograph. Uebersicht. gr. 8. (XXIV u. 504 S.) Wien, 1866, Braumüller. n. 3 2/3 ℛ.

Neumann, Prof. Dr. Carl, der gegenwärtige Standpunct der mathematischen Physik. Akadm. Antrittsrede. gr. 8. (32 S.) Tübingen, Laupp. 6 *sgr.*

Noback, Vict., Böhmens Graphit. Eine Skizze über dessen geognostisches Vorkommen u. Bedeutung als Handelsartikel gr. 8. (18 S.) Prag, Salow in Comm. n. 4 *sgr.*

Pharmacopoea Germaniae. gr. 8. (X u. 393 S.) Magdeburg, Creutz. n. $2^2/_3$ ℛ.

– helvetica. Lex.-8. (VI u. 343 S.) Schaffhausen, Brodtmann. n. 3 ℛ.

Rabenhorst, Dr. L., die Algen Europas. Dec. 64—80. (resp. 164—180.) gr. 8. à ca. 10 Bl. mit aufgekl. Pflanzen.) Dresden, am Ende. cart. baar à n. n. $^5/_6$ ℛ.

Rebau's, Heinr., Naturgeschichte für Schule und Haus. 5. Aufl. Neu bearb. v. Traug. Bromme. 8—20. (Schluss-) Lief. gr. 8. (IV u. S. 337—901 mit 30 col. Steintaf.) Stuttgart 1866, Thiermann. à 6 *sgr.*

Reichenbach, Dr. A. B., die Pflanzen im Dienste der Menschheit. 1. Bdchn. 8. Berlin 1866, Wegener. $^1/_2$ ℛ.

Reis, Gymn.-Lehr. Dr. Paul, das Wesen der Wärme. Versuch einer neuen Stoffanschauung der Wärme mit vergleich. Betrachtungen der übrigen jetzt gebräuchl. Wärmetheorien. 2. bedeut. verm. Aufl. gr. 8. (VIII u. 163 S.) Leipzig, Quandt u. Handel. n. $27^1/_2$ *sgr.*

Schacht, Dr. E. u. F. W. Laux, Preise von Arzneimitteln, welche in der 7. Ausg. der preuss. Landes-Pharmakopöe nicht enthalten sind. Zusammengestellt mit den Arzneimittelpreisen der Königl. preuss. Arzneitaxe u. für das J. 1866 nach den Principien derselb. berechnet. gr. 8. (64 S.) Berlin 1866, Gärtner. baar n. $^1/_3$ ℛ.

Schmidlin, Ed., populäre Botanik. 2. Aufl. 4—9. Lief. gr. 8. (S. 145—400 mit 7 col. Steintaf.) Stuttgart, G. Weise. à $^1/_4$ ℛ.

Schmidt, Dr. Joh. Ant., Anleitung zur Kenntniss der natürlichen Familien der Phanerogamen. gr. 8. (XXIV u. 351 S.) Stuttgart, Schweizerbart. n. $1^1/_3$ ℛ.

Schödler, Dir. Dr. Frdr., das Buch der Natur, die Lehren der Physik, Astronomie, Chemie umfassend. 2 Thle. 15. durchgesehene Aufl. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. n. $2^1/_3$ ℛ.

Schrauff, Doc. Dr. Alb., Lehrbuch der physikalischen Mineralogie. 1. Bd. gr. 8. Wien 1866, Braumüller. n. 2 ℛ.

Schröder, Jul., Untersuchung der chemischen Constitution des Frühjahrssaftes der Birke, seiner Bildungsweise und weiteren Umwandlung bis zur Blattbildungsperiode. Mit 4 lith. Taf. gr. 8. (84 S.) Dorpat, Gläser. n. 24 *sgr.*

Schubert, Dr., Histoire naturelle du regne végétal. Fol. (V u. 42 S. mit 52 col. Steintaf.) Esslingen, Schreiber. cart. 5 ℛ.

Sederholm, Dr. K., der Urstoff und der Weltäther. Ein physicometaphysischer Versuch. gr. 8. (35 S.) Moskau 1864. (Leipzig, Breitkopf u. Härtel.) n. 6 *sgr.*

Spiller, Prof. Ph., populäre Physik für Handwerker, Gewerbtreibende, Fabrikanten etc. Mit Holzschn. 8—15. Lief. gr. 8. (1. Bd. S. 449—568 u. 2. Bd. S. 1—384.) Berlin, Oehmigke's Verl. à n. $^1/_4$ ℛ.

Streng, Prof. Dr. A., über die Zusammensetzung einiger Silicate mit besond. Berücksichtigung der polymeren Isomorphie. gr. 8. (42 S.) Stuttgart, Schweizerbart. n. 8 *sgr.*

Suhle, Dr. H., Psychrometertafeln, welche den Dunstdruck und die relative Feuchtigkeit für Zehntelgrade beider Thermometer des Psychrometers enthalten. Nach August's Psychrometertaf. berechnet. gr. 4. (VI u. 51 S.) Cöthen 1866, Schettler. 24 *sgr.*

vermehren sich in vielen Fällen noch etwas durch endogene Bildung, in andern bilden sich dieselben jedoch zu einem porös-spiralig verdickten Gefässe aus, welches bedeutend weiter ist, als die primären Spiralgefässe (Fig. 2. m). Auf gleiche Weise entstehen diametral einander folgend weitere Gefässe mit porös-spiraliger Verdickung, ähnlich dem mittleren, so dass ein auf dem Querschnitt (Taf. I. Fig. 2.) als Linie erscheinendes Gefäss-Band entsteht.

Auf diese Weise sind scheinbar die beiden Gefässbündel zu einem centralen vereinigt; in dem unteren, jüngeren Ende bleiben sie jedoch stets getrennt.

Die Wurzel verlängert sich ausserordentlich rasch und zwar ist der am stärksten wachsende Theil nicht die äusserste Spitze selbst, wie man vielleicht vermuthen könnte, sondern der der untersten Spitze zunächst angrenzende Theil, wie dies schon Ohlert in der Linnaea 1837 gesagt hat.

Ohlert war jedoch mit der eigentlichen Entwickelungsweise der Zellen zu Gewebearten noch nicht vertraut und es lag auch nicht in der Richtung seiner Untersuchungen, auf diese Verhältnisse näher einzugehen Die typische, in gleicher Weise bei allen Gefässpflanzen durchgeführte Entwickelung der Wurzel ist überhaupt erst 1847 durch Karsten's Arbeit über die Palmen klar dargelegt worden (s. Karsten: Gesammelte Beiträge, pag. 118).

Karsten zeigte, dass das Wachsthum der Wurzel zum Theil in der grossen Zellenvermehrung der innerhalb der Wurzelmütze gelegenen cambialen Spitze, zum Theil, und zwar vorzugsweise, in der Längsstreckung der schon gebildeten Zellen zu suchen sei. Da diesen Untersuchungen hier nichts Neues hinzuzufügen ist, mag hiermit auf die citirte Arbeit verwiesen werden.

Fernere Entwickelung der Wurzel.

Die Zellen des umfangreichen Cambiumcylinders fah-

ren fort sich zu vermehren, wobei die der Rinde zunächst liegenden Zellen dieses Cylinders sich allmälig zu Rindenparenchym ausbilden und so den Anfang zur Bildung der secundären Rinde machen (Taf. I. Fig. 2.). Eine Sonderung der primären Rinde in Aussen- und Innenrinde, wie Schacht sie beschreibt, konnte nicht beobachtet werden, da die bald sich bildenden Korkschichten nicht dahin zu rechnen sind (Taf. I. Fig. 2.).

Inzwischen entstehen an jeder Seite des ursprünglich central scheinenden Gefässbündelbandes neue Gefässe, bei deren Bildung jedoch eine Richtung besonders vorherrschend ist, nämlich die an den beiden Enden des Gefässbündelbandes (I. Fig. 2. von g—g). Oft zwar geht die Neubildung der Gefässe auch in der ersten Zeit an den breiten Seiten des Bandes vorzugsweise vor sich, so dass auf dem Querschnitt aus dem ursprünglichen Bande eine rundliche oder quadratische Gefässbündel-Figur entsteht, durch welche sich als trennende Schicht der aus der ursprünglich einfachen centralen Zellenreihe entstandene primäre Markstrahl zieht (Taf. I. Fig. 1.) An den vier Ecken dieses meistens vierseitigen, scheinbar centralen Gefässbündels entstehen nun in gewissen Längenabständen kleine Gruppen in stärkerer Zellenbildung begriffenen cambialen Gewebes, welche sich nach der Wurzeloberfläche hin ausbreiten. In ihrem Centrum entstehen neben den porösen Gefässen des Haupt-Gefässbündels, Spiralgefässe, welche gleichfalls eine horizontale Lage annehmen und bald als der Anfang des Holzkörpers eines Wurzelastes (Wurzelfaser) erkannt werden können, welcher sich aus jenen Cambiumzellen-Gruppen hervorgebildet hat. (Taf. I. Fig. 6.)

Auf diese Weise erscheinen die Wurzelfasern regelmässig in vier verticalen Reihen, die aus bis jetzt unbekannten Gründen zuweilen eine spiralige Drehung zeigen. Oft aber ist auch die gesetzmässige Anordnung ganz verdeckt.

An den Narbenstellen dieser dann abgestorbenen

Wurzelfasern entspringen im zweiten Jahre, nachdem die Wurzel herausgenommen und wieder eingepflanzt wurde, ganze Wurzelfaserbüschel, die eben so deutlich und noch deutlicher die zeilige Anordnung zeigen.

Aehnliche Verästelungen bilden sich, wenn die eigentliche Wurzelspitze zu Grunde gegangen ist, an der verletzten Stelle. Die einzelnen Fasern dieser sich bildenden Wurzelbüschel verdicken sich in der Regel nicht, sondern bleiben fadenförmig; zuweilen jedoch tritt eine Verdickung einzelner Fasern und somit eine Verästelung der fleischigen Hauptwurzel ein.

In der Hauptwurzel schreitet die Bildung von Gefässen ununterbrochen fort; dieselben legen sich jedoch nicht unmittelbar an die älteren, sondern bleiben durch parenchymatisches Gewebe von einander getrennt und erscheinen auf dem Querschnitt ungleichmässig vertheilt. Gleichzeitig mit der neuen Gefässbildung im innern centralen Theile geht die Bildung der secundären Rinde und des Holzkörpers vor sich. Ursprünglich nämlich finden wir, wie oben bemerkt, in der Wurzel einen umfangreichen centralen, cambialen und einen ihn umgebenden schmäleren peripherischen, parenchymatischen Gewebecylinder. In dem Innern sehen wir schon bei der Keimung Gefässe entstehen und erkennen, dass dieser Theil noch bildungsfähig ist; der eigentliche Bildungsheerd der später entstehenden Wurzelzellen aber, durch den die hauptsächlichste Vergrösserung der Wurzel statt findet, ist der am meisten nach der Periperie hin liegende Theil dieses cambialen Cylinders (Taf. I. 2 c und dem entsprechend 5 c). In dieser dünnen Schicht zwischen der Rinde und dem innern Cylinder bilden sich neue Zellen, welche auf der centralen Seite den Holzkörper (I. 5 b, II. 3 b), auf der peripherischen den Rindenkörper verstärken helfen (I. 5 d, II. 4 d). Dieser aus den neu entstandenen Holz- und Markstrahlzellen gebildete, radial geordnete Holzkörper ist bei der cultivirten Mohrrübe von anderer Beschaffenheit als bei der wilden, obgleich die Entste-

hung desselben bei beiden eine gleiche ist. Während bei der cultivirten die den Holzkörper zusammensetzenden Zellen dieselbe parenchymatische Beschaffenheit wie das übrige in Parenchym übergegangene cambiale Gewebe des innern Cylinders zeigen und nur etwas länger vertical gestreckt sind (Taf. II. Fig. 5. a und b) nehmen die im Lumen engeren, dickwandig werdenden Holzzellen der wilden Mohrrübe eine spindelförmige Gestalt an (Taf. II. Fig. 5 b vergl. mit I. 6 b). Den in dem Holze auftretenden Gefässen entsprechend, entstehen in der secundären Rinde in demselben Radius mit diesen sehr zartwandige, in ihrem verticalen Verlaufe mannigfach hin und her gebogene Milchsaftgefässe, welche im zweiten Jahre (dem der Blüthenentwickelung) die Centra einer allmälig eintretenden Resorption einzelner Zellenpartien werden.

In der Nähe der in Resorption begriffenen Milchsaftgefässe wachsen schon zu Ende des ersten Jahres, wenn die Resorption beginnt, die die Milchsaftgefässe umgebenden Zellen der secundären Rinde bedeutend aus, wobei sich in ihrem Innern deutlich Tochterzellen bilden. Man darf wohl daraus entnehmen, dass diese Verflüssigung von Zellwänden nicht eine rein physikalisch-chemische, sondern noch eine organische, eine gesteigerte Wachsthumsthätigkeit der Zelle ist oder vielmehr damit beginnt (man vergl. Karsten: Gesammelte Beiträge, pag. 111).

Die dem Milchsaftgefässe zunächst liegenden, kein Stärkemehl führenden Zellen gehen zuerst in die Resorption und Harzbildung ein und geben auf diese Weise Raum für die auswachsenden, Stärke führenden Parenchymzellen.

Die Dicke des Holzcylinders ist sehr charakteristisch für die verschiedenen Mohrrüben-Sorten; indem derselbe bei der wilden einen sehr grossen Theil der Wurzel einnimmt und nur wenig parenchymatisches Gewebe einschliesst, wogegen das markähnliche centrale Parenchym an Ausdehnung bedeutend bei der cultivirten zunimmt,

auf Kosten des sehr schmalen Holzcylinders. (Vergl. Taf. I. Fig. 5 und 6 mit Taf. II. Fig. 3 und 4, 5 und 6.) Die Gefässstränge sind aus Gefässen zusammengesetzt, die durch Resorption der Scheidewände porös-spiralig verdickter Zellen entstanden sind (Taf. II. Fig. 7 b).

Die Markstrahlenzellen sind theilweise kubisch, nur schwach radial gestreckt; sie liegen in einfachen oder mehrfachen Zellenschichten, welche bei der wilden durchschnittlich eine Breite von 3 und eine Höhe von 13 bis 17 Zellen erreichen und setzen sich auch in die secundäre Rinde fort, ja erreichen fast die primäre, in deren Nähe diese Zellen nicht mehr von den umgebenden Rindenzellen zu unterscheiden sind, da sie sich dort etwas ausdehnen und dann mehr oder minder die Form derselben annehmen.

Die Zellen der Aussen- und Innenrinde (der primären und secundären) unterscheiden sich äusserst wenig von einander: diejenigen der Innenrinde sind schwach vertical gestreckt, die der Aussenrinde polyëdrisch und in ihren äussersten peripherischen Schichten schwach tangential gestreckt und so allmälig in die Korkschicht übergehend, welche die Wurzeln bekleidet. In der zweiten Vegetationsperiode, während der Blüthe, werden einzelne Partien der secundären Rinde, so wie des markähnlichen Holzkörpers resorbirt und es entstehen, wie schon gesagt, in diesen Geweben der Wurzeln im zweiten Jahre mehr oder minder unregelmässige vertical gestreckte und endlich sich vereinigende Lücken.

Bisher sind in den Mohrrüben folgende organische Stoffe beobachtet worden: Cellulose, Pectin, Stärkemehl, Zucker, Mannit, Carotin, Hydrocarotin, an mehrere Farbestoffe gebunden (beide höchst wahrscheinlich unreines Cholesterin), Fette und ätherische Oele, Apfelsäure, ein nicht genau erkannter Stoff, vielleicht Asparagin, ausserdem noch Kalk und Kali mit Chlor und Phosphorsäure.

Das Pectin hat sich bei dem Mangel eines untrüglichen Reagens seither der sichern Erkennung entzogen:

vermuthen lässt sich aber, dass es als Assimilationsproduct der Zellwand entstanden und in ähnlicher Weise in der Zellwand enthalten ist, wie Karsten dies 1847 vom Wachs nachgewiesen hat. (Gesammelte Beiträge, pag. 107, 248, 313.)

Genaue Arbeiten über diesen Stoff, so wie über die Entstehungsart des Zuckers, müssen der nächsten Zeit vorbehalten bleiben. Das Asparagin und die Säure, die, nach der Krystallform zu schliessen, Apfelsäure ist, krystallisiren, wenn man ein Stückchen Mohrrübe in wässerige Ammoniaklösung legt, in schönen Krystallen heraus; letztere ist wahrscheinlich als saurer apfelsaurer Kalk vorhanden und krystallisirt aus der ammoniakalischen Flüssigkeit als basisches Salz aus.

Stärkegehalt der Mohrrübensorten.

Auf den Stärkegehalt der Mohrrüben ist bei früheren Untersuchungen schon mehrfach Rücksicht genommen worden; schon Vauquelin und Bouchardat geben an, dass man aus der gewöhnlichen Mohrrübe eine sehr geringe Menge Stärke erhalte, dass der Gehalt überhaupt sehr veränderlich sei und dass einige Untersuchungen darauf sogar ein negatives Resultat gegeben hätten. C. Schmidt (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 83. S. 115) fand, dass die Mohrrübe Rohrzucker und zwar 7,19 bis 8,23 Proc., dagegen gar kein Stärkemehl enthalte. Trommer erhielt aus der Mohrrübe circa 1 Proc. Stärkemehl. Die übrigen Analytiker bestimmten die Menge der Stärke gar nicht, sondern berechneten nur die Menge der Kohlenhydrate (Zucker und Cellulose) und des Pectins durch Abzug des Eiweisses von dem festen Rückstande.

Zahlreiche mikroskopische Untersuchungen ergaben, dass die einzelnen Mohrrübensorten von einer verschwindend kleinen Menge bis zu mehreren Procent Stärke enthalten, und dass bei der Bestimmung der Stärke jedenfalls die Jahreszeit in Betracht zu ziehen ist, da die Wurzeln im Herbst am meisten Stärke enthalten.

Die Vertheilung derselben ist im Allgemeinen der Art, dass die meiste Stärke in der Rinde und den Markstrahlen, von aussen nach innen zu abnehmend, abgelagert ist. In der Rinde selbst enthält die primäre weniger, die secundäre die Hauptmenge, und zwar ist sie in den jüngsten in der Nähe des Cambiumcylinders befindlichen Rindenzellen in grösster Menge enthalten, deshalb auch an den Ursprungsstellen der Nebenwurzeln.

Die Grösse der einzelnen Körner ist sehr verschieden; einige Sorten enthalten sehr kleine, andere grössere Körner; sie sind entweder rund und liegen meist einzeln, oder es kommen zu mehreren an einander geklebte, dann kantige, ziemlich häufig vor. Wenn die Mohrrüben Wurzeln und Blätter treiben, lässt sich in den resorbirt werdenden einzelnen Körnchen ein dunkler Kern beobachten.

Nach ihrem im Herbst gefundenen Stärkegehalt bilden die Sorten nachstehende Reihenfolge, wenn wir mit den an Stärke reichsten beginnen.

1) Die wilde Mohrrübe: enthält davon gegen $^2/_3$ ihres Trockengewichtes, indem das Rindengewebe mit Stärkemehl gänzlich angefüllt ist und auch im Holzkörper sich etwas findet.
2) Altringham-Möhre: Stärkekörner gross und zahlreich. In der äussern Rinde weniger als in der innern und in dieser wieder in dem am Cambium angrenzenden Theile am meisten. Das markähnliche Holzparenchym zeigt einige wenige Körner.
3) Weisse Pferdemöhre: Sehr zahlreiche Stärkekörner (7—8 Proc. nach mikroskopischer Schätzung). Durch Pilze (Sporidesmium und Helicosporangium) erkrankte Exemplare zeigten denselben Stärkereichthum.
4) Englische kurze durchsichtige Carotte: Sehr viel Stärke (6—7 Proc.).
5) Gelbe Möhre: Zahlreiche kleine Stärkekörner, deren grösste Menge in der Nähe des Cambiums.

6) Gelbe Darsser Möhre: Sehr kleine Körner in ziemlicher Quantität, besonders in den Markstrahlen ziemlich reichliche Mengen von Stärkekörnchen in mittlerer Grösse; der Holztheil zeigt deren sehr wenige. Hier sind drei und mehr Körnchen oft mit einander verklebt.
7) Mohrrübe von Breteuille: Grosse Drusen und zahlreiche Körnchen in der Rinde.
8) Bamberger Carotte: Kleine Körnchen in nicht sehr bedeutender Anzahl.
9) Violette Mohrrübe: In der Nähe des Cambiums zeigt die secundäre Rinde eine nur geringe Menge kleiner Körnchen; die meiste findet sich in der Nähe des Cambiums der Wurzeläste. Das Resultat war dasselbe bei hiesigen, Eldenaer und Erfurter Exemplaren, die sowohl im Anfang des Winters, als auch zu Ende desselben untersucht wurden.
10) Grünköpfige rothe Mohrrübe: In den Markstrahlen ziemlich reichliche Mengen von Stärkemehl.
11) Allerkürzeste rothe Mistbeet-Carotte: Wenig Amylum in den Markstrahlen.
12) Gewöhnliche Berliner Mohrrübe: Wenige sehr kleine Körnchen. Resultat im Herbst und Winter gleich.
13) Braunköpfige Carotte: Wenig Körner in den Markstrahlen.
14) Carotte von Surrey: Wenig Stärkemehl.
15) Neue verbesserte rothe grünköpfige Mohrrübe (Eldenaer): Wenige kleine Körnchen.
16) Lange rothe Braunschweiger Mohrrübe: Selten zeigen sich vereinzelte Körnchen.
17) Holländische blassgelbe Carotte: Einzelne Körnchen.
18) Grünköpfige weisse Mohrrübe: Sehr wenige vereinzelte Körnchen in der secundären Rinde.
19) Duwicker Carotte: Spuren von Stärke.

weilen sind es Dreiecke oder den Dreiecken nahekommende Trapeze.

6) Duwicker Carotte: Grosse Krystalle, die nach der Spitze der Wurzel zu an Grösse abnehmen.
7) Neue rothe grünköpfige verbesserte Mohrrübe: Krystalle von matter Farbe und fleischroth.
8) Braunköpfige Mohrrübe. Die Krystalle meist rhombenförmig.
9) Altringham-Mohrrübe: Wenig Krystalle in der Rinde und im Holztheil; sie sind blass gefärbt, und statt ihrer sieht man im markartigen Holze kleine Körperchen von blassrother Farbe.
10) Bamberger Carotte: Innerer markartiger Holztheil sehr breit und lebhaft gelb; ausgebildete Krystalle nur in der Rinde bemerkbar.
11) Violette Mohrrübe: Keine deutlichen rothen Krystalle; der Holztheil erscheint lebhaft gelb.

Vergleicht man nun die Reihen über den Stärkegehalt und über den Reichthum an Krystallen, um eine Beziehung zwischen beiden Körpern hinsichtlich ihrer Menge zu finden, so ergiebt sich nur ein negatives Resultat. Es geht aus der Vergleichung nicht hervor, dass die an Krystallen reichste auch die an Stärkemehl reichste, oder umgekehrt die ärmste an diesem Stoffe sei; denn die Altringham-Mohrrübe enthält z. B. sehr wenig Krystalle und sehr viel Stärkemehl, und die Mohrrübe von Breteuille zeigt bei fast eben so grossem Stärkegehalt ziemlich viele und grosse Krystalle. Ueberdies finden sich die rothen Krystalle im Holzparenchym, wo keine Stärke auftritt.

Chemische Natur der „Carotin" genannten rothen Krystalle.

Die chemische Natur der Krystalle geht aus folgendem Verhalten derselben gegen Reagentien hervor. Durch concentrirte Schwefelsäure werden nämlich die Krystalle schön dunkelblau gefärbt, während die verdünnte

Säure nur eine lebhaftere rothe Färbung hervorruft. Daher entstehen bei einem noch saftreichen Schnitt violette oder lilla Färbungen, wenn man engliche Schwefelsäure auf denselben einwirken lässt. Jod und Schwefelsäure, so wie Chlorzinkjodlösung färben die Krystalle ebenfalls blau. Dasselbe bewirkt auch Jodglycerin; Jodlösung dagegen färbt sie grünlich, indem die Einwirkung des Jods sich nur auf die Oberfläche erstreckt und das Blau der Oberfläche mit dem ursprünglichen Gelb sich zu Grün combinirt. Eisenchlorid und Salzsäure rufen an den Krystallen ebenfalls eine blaue Färbung hervor; betupft man die Schnitte mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, hierauf mit Salzsäure und erwärmt gelinde, so gelingt es bisweilen, eine schöne himmelblaue Färbung hervorzurufen.

Durch diese Reactionen erweisen sich die Krystalle auch in chemischer Hinsicht als ein sehr wohl charakterisirter Körper. Sie stellen sich denjenigen Stoffen des Pflanzenreichs an die Seite, die sich wie Stärke, Cellulose u. s. w. sehr bestimmt nachweisen lassen.

Von den angegebenen Reactionen führt die mit concentrirter Schwefelsäure darauf, dass die Krystalle derselbe Stoff sind, welchen schon Vauquelin*) beobachtete, den Wackenroder**) in krystallinischer Form erhielt und Carotin nannte, Zeise†) und zuletzt Husemann seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach weiter untersuchten und analysirten und von dem hier gleich vorweg gesagt sein möge, dass er nach den weiter unten angeführten Untersuchungen höchst wahrscheinlich mit Farbstoff imbibirtes Cholesterin sein müsse.

Da unter den oben angegebenen Reactionen der Krystalle mehre sich finden, die von den Beobachtern nicht angegeben sind, so war es zunächst nöthig, das soge-

*) Annales de Phys. et Chim. 41. S. 46.
**) Annalen der Chemie und Pharm. 42. S. 380.
†) Journal für praktische Chemie. 40. S. 297.

nannte Carotin aus den Mohrrüben darzustellen und es den Reactionen und den Krystallformen nach mit jenen in der Rübe vorkommenden Krystallen zu vergleichen.

Aus der Lösung des Carotins, welches nach dem von Zeise und Husemann angegebenen Verfahren dargestellt worden war, setzten sich nach dem Zusatz von Alkohol beim Verdunsten zahlreiche rothe mikroskopische Krystalle mit grünem metallischem Schimmer ab. Sie bildeten Gruppen, die aus mehren neben- und übereinander liegenden grösseren und kleineren rhombischen Täfelchen, oft mit an den Seiten ausgezackten Rändern bestanden. Auch fanden sich diese rhombischen Täfelchen rosettenartig vereinigt oder bis zur Nadelform in die Länge gezogen. Die Messungen ergaben die Identität dieser Krystallformen mit denen, die in der Mohrrübe fertig gebildet vorkommen.

Husemann giebt a. a. O. an, dass die Krystalle mikroskopische Würfel seien; diese Krystallform konnte in keinem Fall beobachtet werden, sondern nur immer rhombische Plättchen, deren Winkel rechten ziemlich nahe kommen, so dass also die Beobachtungen mit denen Wackenroder's a. a. O. übereinstimmen, welcher die aus Aether erhaltenen Krystalle als kleine, rubinrothe, verschobene, vierseitige Täfelchen beschreibt.

Die Reactionen dieser auf chemischem Wege erhaltenen Krystalle, mit Schwefelsäure, Eisenchlorid und Salzsäure, Jod in verschiedener Lösung waren dieselben, wie die an den Krystallen in den Schnitten erhaltenen und konnten noch durch einige Beobachtungen vervollständigt werden. Mit ein wenig concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme abgedampft, entstand eine tiefrothe Färbung, wenn der Rückstand mit wenig Ammoniak übergossen wurde. Die Salpetersäure darf nicht verdünnt sein, sonst wird die Reaction unzuverlässig. Durch Chlorkalklösung wurde dieses sogenannte Carotin farblos, aber durch Alkali trat die rothe Färbung wieder ein. Mit Chlorcalciumlösung eingedampft, behält es seine Farbe.

Mit concentrirter Phosphorsäure färbte es sich nicht blau, sondern etwas röther. Mit Salzsäure gekocht, färbte es sich dunkel, die rothe Farbe trat aber durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron wieder ein. Das durch Einwirkung des Lichts an der Luft gebleichte färbte sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure blau, wohl aber roth. Mit Eisenchlorid und Salzsäure färbte sich das gebleichte sogenannte Carotin blau, nicht aber mit Salzsäure allein.

Sieht man sich im grossen Gebiete der organischen Verbindungen um, welchem Körper oder welcher Classe von Körpern dieses sogenannte Carotin seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, namentlich dem Verhalten zu Alkohol, Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff, seinem Indifferentismus gegen Basen und Säuren nach gleicht, so findet sich, dass es mit dem Cholesterin grosse Aehnlichkeit hat. Diese grosse Uebereinstimmung war es auch, welche gleich anfangs Veranlassung gab, die beschriebenen Reactionsversuche anzustellen, sowohl mit den in den Schnitten befindlichen Krystallen, als mit dem auf chemischem Wege dargestellten Carotin. Es führte diese Aehnlichkeit zu der Vermuthung, dass das Carotin ein mit dem Cholesterin homologer Körper sei, und es schien, als ob sich die Differenzen im Schmelzpunct, der procentischen Zusammensetzung, der Farbe und der Reactionen so erklären liessen. Es musste diese Ansicht aber im Laufe der Untersuchung aufgegeben werden, indem sich von Schritt zu Schritt die Beweise häuften, dass das sogenannte Carotin nichts Anderes als mit einem Farbstoff imbibirtes Cholesterin sein könne.

Die Thatsachen, durch welche diese Ansicht gewonnen wurde, sind in der Kürze folgende.

Die Winkelbestimmungen, welche vermittelst eines Nobert'schen Schraubenmikrometers ausgeführt wurden, theils mit gefärbten, aus Benzinlösung erhaltenen Kry-

stallen, theils in vom Liegen an der Luft und im Sonnenlicht gebleichten und umkrystallisirten, ziemlich scharf abgegrenzten sechsseitigen Täfelchen und nahezu rechtwinkligen rhombischen Blättchen ergaben Winkel, welche zwischen 100° bis 101° und von 78° bis 81° lagen; an den farblosen sechsseitigen Täfelchen konnten ausserdem noch Winkel von 138° bis 140° gemessen werden. Die ersteren Winkel zeigen sich auch bei den rhombischen Täfelchen des Cholesterins, welche nach C. Schmidt's Messungen $79^1/_2{}^0$ und $101^1/_2{}^0$ betragen.

Zwei Analysen Husemann's ergaben für das sogenannte Carotin:

C	83,98	84,14
H	9,80	9,77

Die Kohlenstoffmenge stimmt genau mit den beim Cholesterin gefundenen Mengen überein, dessen Zusammensetzung nach der Formel $C^{52}H^{44}O^2$ in 100 Th. ist:

C^{52}	83,87
C^{44}	11,83

Dagegen differirt die Wasserstoffmenge noch über 2 Proc. Nach diesen Analysen wäre nun, wenn keine anderen Angaben, wie sie in der Identität der Winkel und den zum grösseren Theil übereinstimmenden Reactionen vorliegen, vorhanden wären, die Annahme einer Identität beider Körper unzulässig und auch die Homologität zu verwerfen. Allein die Analyse Zeise's, von der die näheren analytischen Daten (a. a. O.) nicht vorliegen, ergab einen höheren Wasserstoffgehalt. Nach Zeise enthält das sogenannte Carotin Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie Terpenthinöl, so dass der einfachste Ausdruck seiner Zusammensetzung C^5H^4 ist. Dies würde einem Wasserstoffgehalt von 11,77 Proc. entsprechen, d. h. demselben Wasserstoffgehalt, wie das Cholesterin. Wo die Angaben zweier Forscher sich widersprechen, wird man offenbar diejenigen wählen müssen, die mit den neu ermittelten Thatsachen am besten stimmen. Dies ist in unserem Fall die Zeise'sche Angabe.

Die Differenzen im Schmelzpunct beider Körper, in der Chloraufnahme, so wie die Beobachtungen über die Hydrate des sogenannten Carotins erklären sich einfach, erstere dadurch, dass beim Cholesterin noch keineswegs der Schmelzpunct genau feststeht, indem Couerbe und Gobley 145°, andere Beobachter 137° C. als Schmelzpunct angeben, und der Farbstoff, der hartnäckig mit dem Cholesterin der Mohrrübe verbunden bleibt und den Lösungen folgt, den Schmelzpunct verändern muss; diejenige in Betreff der Chlorsubstitution, dass das Cholesterin nach den Angaben von Schwendler und Meissner auch Substitutionsproducte mit geringerem Chlorgehalt bildet; und der dritte Punct endlich dadurch, dass das Cholesterin Hydrate bildet, die leicht ihr Wasser verlieren. Ueber alle diese Puncte mögen ausführlichere Veröffentlichungen vorbehalten bleiben. Die Differenzen in den Reactionen beider Körper beruhen darauf, dass der rothe Farbstoff, der den Krystallen anhaftet, seinerseits selbst Reactionen hervorruft, von denen eben die mit concentrirter Schwefelsäure am meisten auffällt. Das sogenannte Hydrocarotin ist allem Anscheine nach wasserhaltiges Cholesterin, das frei von Farbstoff erhalten wurde.

Als die Beobachtungen über das sogenannte Carotin veröffentlicht wurden, war die Entdeckung Beneke's unbekannt, dass Cholesterin in den Pflanzen vorkommt, eine Entdeckung, die sich durch fernere Untersuchungen immer mehr bestätigt hat. Cholesterin ist höchst wahrscheinlich auch in den weissen Mohrrüben und in deren Samen enthalten. Behandelt man gepulverte Samen der weissen Mohrrübe oder weisse Mohrrüben selbst eben so wie rothe behufs der Carotindarstellung, so erhält man beim Verdunsten des Lösungsmittels einen fettartigen Rückstand, der alle Reactionen des Cholesterins zeigt. Schwefelsäure färbt ihn lebhaft roth, Jodglycerin oder Schwefelsäure und Jod oder Chlorzinkjodlösung, endlich

umgekehrt der Fall ist); *c* das aus dem Cambiumgewebe entstandene dünnwandige Parenchym; *d* die sehr ausgedehnte secundäre Rinde mit den ausmündenden Markstrahlen *m*; *e* die primäre Rinde; *f* die Korkschichten.

Figur 5 und 6. Längsschnitt zu Fig. 3 und 4, entsprechend dem Längsschnitt Taf. I. Fig. 6.

Figur 7. Holzzellen, aus denen der Holzkörper *b* Taf. I. Fig. 6 zusammengesetzt ist; *b* ein porös-spiralig verdicktes Gefäss der Länge nach durchschnitten zeigt, dass die Scheidewände der dasselbe ursprünglich zusammensetzenden Zellen einfach durchbrochen, nur noch als Ringe existiren.

Ueber das Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche;

von

R. Bender in Coblenz.

Eine Leiche, seit zwei Monaten beerdigt, wurde auf gerichtliche Veranlassung wieder ausgegraben, weil ein Verdacht vorhanden war, dass die betreffende Person in Folge einer Vergiftung ums Leben gekommen sei. In Folge dessen wurde, nach vorhergegangener Obduction, eine Untersuchung der Intestina und Contenta auf nachweisbare Gifte vorgenommen, welche indess ein negatives Resultat ergab.

Die innern Organe der Leiche waren, mit wenigen Ausnahmen, noch gut erhalten; die Oberflächen des Gesichts, des Magens und der Leber boten dagegen die auffallende Erscheinung dar, dass eine Menge kleiner weisser Flecke darauf befindlich waren. Bei der Untersuchung derselben durch das Mikroskop zeigten sich grösstentheils amorphe Körperchen, nur hier und da platte Tafeln, an die sogen. Wetzsteinformen erinnernd, meistens gelb gefärbt. Noch mehr trat die Form der Krystalle hervor, als das Object in Kalilauge gelöst und

Essigsäure zugesetzt wurde. Dieses deutete mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart der Harnsäure, besonders da jetzt auch die charakteristischen Formen von harnsaurem Natron zu erkennen waren. Die weissen Körperchen, welche nur die Grösse einer halben Linie erreichten, liessen sich nur mit Mühe mit Hülfe von Nadeln von der Oberhaut der betreffenden Organe entfernen.

Für sich auf Platinblech erhitzt, entwickelte sich der charakteristische Geruch nach den Zersetzungsproducten der Harnsäure, Ammoniak wurde frei und eine braunschwarze Kohle blieb zurück. In Wasser löste sich die Substanz nur schwierig, etwas leichter in siedendem Wasser; die Auflösung übte auf Lackmuspapier keine Reaction aus. Kohlensaure und essigsaure Kaliflüssigkeit löste die Körnchen leicht auf, ebenso verdünnte Salpetersäure. Letztere Auflösung wurde zur Trockne abgedampft und färbte sich die Flüssigkeit anfangs gelb; später blieb ein rother amorpher Rückstand, der bei Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit purpurroth wurde (Murexid); diese Masse mit etwas Kaliflüssigkeit befeuchtet, wurde schön purpurblau gefärbt. Es konnte nach dieser Reaction die fragliche Substanz nur Harnsäure sein.

Ebenso wie der Harnstoff ein sehr allgemeines Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Materien ist, so scheint auch in vorliegendem Falle die Harnsäure als Product der Verwesung sich erzeugt zu haben.

Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

Apparat zur Darstellung der sublimirten Benzoësäure;

von

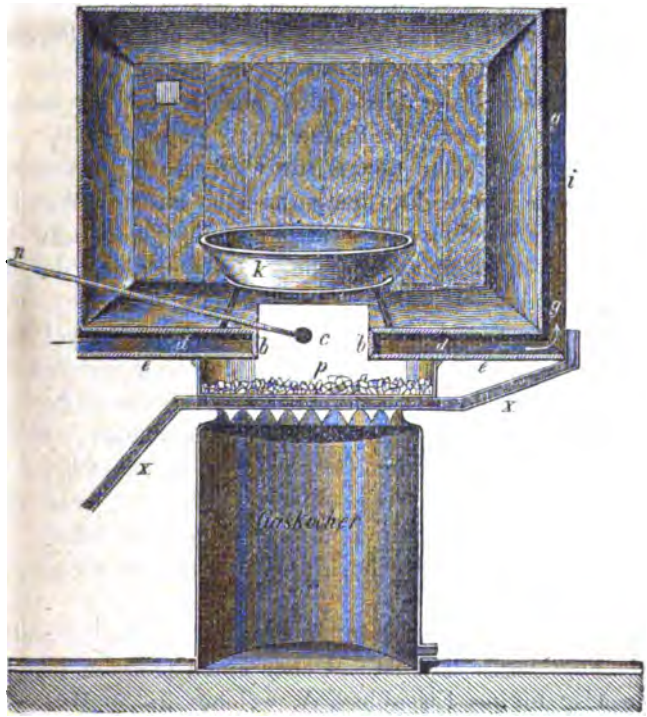
W. Brauns, Stud. pharm.

Die verschiedenartigen besseren Methoden der Darstellung der sublimirten Benzoësäure bezwecken vorzüglich, die Sublimation bei constanter, nicht allzu hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen und das Aufnahmegefäss so viel als möglich abzukühlen. Die Mohr'sche Methode, die auch von der preussischen Pharmakopöe adoptirt ist, leidet an dem Mangel, dass der Benzoësäuredampf Papier durchdringen muss, wenn die Säure sich in dem Raume absetzen soll, worin man sie sammelt. Dies erfordert viel Zeit und dadurch unnützen Brennmaterial-, also auch Geldverbrauch. Die andere Methode von Mohr, welche er in seinem Commentar zur preuss. Pharmakopöe beschreibt und bei der dieser Mangel vermieden ist, fällt in den andern Fehler, dass die schweren Dämpfe der Benzoësäure sehr hoch zu steigen genöthigt sind, um in den Verdichtungsraum zu gelangen. Dies ist ausserdem noch durch die verhältnissmässig geringe Weite der Ausströmöffnung erschwert.

Diese Mängel vermeidet schon besser der Apparat von Wittstock, den Matekowitz (*dies. Archiv, Bd. 66. S. 276*), freilich etwas unklar, beschreibt. Von Wittstock rührt die Anwendung eines doppelten Bodens des Condensations-Apparats zur besseren Abkühlung der in demselben niederfallenden Benzoësäure her. Diese wird aber durch zwei seitliche Löcher, welche dem Zwischenraum zwischen diesen beiden Böden kalte Luft zuführen sollen, nur unvollkommen erreicht.

Nebenstehende Zeichnung giebt den senkrechten Durchschnitt eines Apparats zur Benzoësäuregewinnung, vermittelst dessen, was Qualität wie Quantität anbelangt,

sehr gute Resultate erzielt wurden, und dürfte dieser Apparat zur Bereitung sowohl kleiner Mengen, als auch grösserer Quantitäten zu empfehlen sein.



Derselbe besteht aus einer dünnwandigen, 12″ hohen, 16 — 18″ breiten und 12″ tiefen Holzkiste; in der Mitte des Bodens befindet sich ein viereckiges Loch *C* von 5″ Durchmesser, welches durch 1″ lange Seitenwände *b* mit einem zweiten Boden *e* zusammenhängt. Dieser zweite Boden ist mit dem eigentlichen Boden der Kiste ausserdem noch an den Breitseiten durch Holzleisten *d* dicht verbunden. Auf der rechten Seite ragt der äussere Boden *e* etwa $^3/_4$″ hervor und trägt auf beiden Seiten mit der Kiste fest verbunden $^3/_4$″ breite Leisten *g*, diese beiden Leisten werden nun mit dem äussern Doppelboden *e* durch ein dünnes Blech *i* verbunden, so dass der mit

Notizen zu Volksheilmitteln im Orient;

von

Dr. X. Landerer.

Zur Heilung der Pustula maligna haleppensis.

Aus pathologischen Werken ist bekannt, dass das Aleppische Zeichen, *Herpes aleppicus*, in Halepp zu Hause ist und diese Krankeit soll fast alle in Aleppo (Chalep auf Arabisch genannt) längere Zeit sich aufhaltenden Menschen und noch mehr die Einheimischen selbst befallen. Es ist höchst selten, dass es Menschen giebt, die dieses *Signum Haleppense* nicht an sich tragen, und zwar entweder auf dem Arme, auf der Stirn oder auf der Nase. Diese Pustel entsteht gewöhnlich im Gesichte und bildet nach einigen Monaten eine Kruste mit zurücklassender entstellender Narbe. Das Geschwür ist im Anfange eine nagelgrosse rothe Pustel, die fieberlos verläuft. Die Eingeborenen schreiben diese Krankheit dem Trinkwasser zu, jedoch das Trinkwasser von Chalep, das ich vor Jahren untersuchte, ist sehr gut und rein zu nennen; der Grund dieses Leidens liegt in andern Einflüssen, in einem *Contagium sui generis*, das sich von den Patienten auf Andere zu übertragen scheint. Um diese Pustel nicht zu bekommen, kann man nichts thun; das Beste ist, mit solchen Leuten, die damit behaftet sind, nicht in Berührung zu kommen.

Um die Schmerzen zu lindern, die der Patient beim Erscheinen der Pustel fühlt, machen die Eingeborenen aus Indigo eine Salbe, mit welcher sie die Pustel bestreichen, und diese Methode wird wiederholt, bis Schorfbildung eintritt. Auch innerlich nehmen die von der Pustel befallenen Araber Indigo, ferner Absude von *Marrubium*, *Cichorium* und *Convolvulus*.

In Folge dieser Pustelkrankheit soll Niemand sterben, es sei denn, dass derselbe ganz vernachlässigt wird.

Notiz über die Gewinnung des Bleies aus den bleihaltigen Schlacken im Laurion-Gebirge;

von

Demselben.

Diese schönen metallurgischen Arbeiten, welche ich zu sehen Gelegenheit hatte, erfreuten mich sehr; denn es ist ganz anders, eine Sache sehen oder nur darüber lesen. Das Blei fliesst gleich einem Strome aus den Schmelzöfen, die Schlacke, die sich bildet und aus den Oefen strömt, gleicht dem Lavastrome des Vesuvs im kleinen Massstabe. Das ausgeschmolzene Blei, das sich in einer Grube in der Nähe des Ofens sammelt, wird mit Kalk durchgearbeitet, um es glänzender zu machen, d. h. um dadurch das Bleioxyd, das sich bildete, abzuscheiden. Das geschmolzene Blei wird in Formen gegossen, in denen es erkaltet. Ich machte Versuche, um das Blei daraus krystallinisch zu erhalten, gleich dem Wismuth, und hoffe zu einem glücklichen und schönen Resultate zu kommen, denn ich glaube, dass das Blei auf diese Weise krystallinisch zu erhalten ist. Bis jetzt wurden schon gegen 700,000 Okken Blei gewonnen und der reine Gewinn bis zum Ende der Ausschmelzung soll sich auf 40 bis 50 Millionen Drachmen herausstellen.

II. Monatsbericht.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure.

Es gelingt nicht, die ganze Menge des Phosphors zu verflüchtigen, wenn man ein Gemenge von Kohle, Kieselsäure und phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia oder phosphorsaurer Thonerde zur Weissgluth erhitzt. Bei Anwendung eines reducirenden Gases anstatt der Kohle ist aber die Einwirkung vollständig, in der Voraussetzung, dass die Mischung der Kieselsäure mit dem Phosphat eine innige war. Th. Schlösing erreicht solches, indem er das Phosphat in möglichst wenig Salpetersäure löst, die Kieselsäure in die warme Flüssigkeit thut und sich davon vollsaugen lässt. Da der Phosphor das Platin angreift, das aus dem Phosphate entstandene Silicat aber zur Bestimmung der darin enthaltenen Erde dienen muss und daher mit Porcellan nicht in Berührung kommen darf, so wendet Schlösing ein Kohlenschiffchen an, und glüht dieses in einer Porcellanröhre. Ein solches Schiffchen stellt der Verf. auf folgende Weise dar: In einer Röhre von Filtrirpapier wird ein Brei aus gepulverter Zuckerkohle und Zuckerwasser gegossen und nach einigen Secunden das an dem Papiere nicht haftende entfernt; hierauf wird getrocknet und bis zur Rothgluth erhitzt. Die so erhaltene Röhre wird dann in zwei Halbcylinder geschnitten und schliesslich werden die offenen Enden derselben verschlossen.

Als reducirendes Gas hat sich Kohlenoxyd am brauchbarsten erwiesen. Man muss es trocken anwenden, da der Phosphor in der Rothglühhitze das Wasser zersetzt, auch darf es keine Kohlensäure enthalten, um nicht an reducirender Kraft zu verlieren. Hiermit ausgeführte Versuche ergaben befriedigende Resultate: a) phosphorsaure Magnesia, b) phosphorsaure Thonerde (Gew.-Verlust: gef.: a) 0,0635, b) 0,123; die Mischungen enthielten: a) 0,062, b) 0,124). Hierbei wurde der ausgetriebene Phosphor nur durch den Gewichtverlust, welchen die Masse erlitt, bestimmt. Zur directen Bestimmung des Phosphors empfiehlt Schlösing die Porcellanröhre mit einer silbernen

zu verbinden, diese mit metallischem Kupfer zu füllen und zu dunkler Rothgluth zu erhitzen. Das Silber wird nicht angegriffen, und das Kupfer absorbirt den Phosphor vollständig. Oder, um eine bestimmte chemische Verbindung zu erhalten, soll man den Gasstrom in eine Kugelröhre leiten, welche eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd enthält. Der Phosphor condensirt sich hier vollständig zu schwarzem Phosphorsilber und Phosphat, welches durch die freigewordene Salpetersäure in Lösung erhalten wird. Die Kugelröhre muss man in einem Wasserbade erhitzen. Man dampft die Silberlösung aus der Kugelröhre in einer Porcellanschale zur Trockne; der Rückstand in der Kugelröhre wird durch heisse Salpetersäure in Phosphat verwandelt, zur Trockne gedampft und zum Schmelzen erhitzt, bis sich keine sauren Dämpfe mehr entwickeln. Unter diesen Umständen erhält man ein Salz mit 3 Aeq. Silber. Man wäscht es auf dem Filter, trocknet und wägt. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 21.*) *B.*

Ueber die Darstellung einiger krystallisirter phosphorsaurer und arsensaurer Salze.

Die in Metallsalzlösungen durch phosphorsaures Natron oder Ammoniak hervorgebrachten Niederschläge sind bekanntlich amorph, eben so bekannt ist die rasche Umwandlung der betreffenden Magnesia und Kobaltverbindungen aus amorphen in krystallisirte Salze; H. Debray theilt nun mit, dass diese letztere Umwandlung weit häufiger sei, als man bisher annahm. Er erklärt die Erscheinung aus dem Umstande, dass die Niederschläge in den sauren, alkalischen oder salzhaltigen Flüssigkeiten, in denen sie sich bilden, nicht völlig unlöslich sind, und dass bei Erniedrigung der Temperatur ihre Löslichkeit sich vermindern, ein Theil davon auskrystallisiren muss, bei erhöhter Temperatur hingegen der amorphe Niederschlag sich leichter löst, als die gebildeten Krystalle. Durch einen wenn auch noch so geringen Wechsel der Temperatur kann also nach und nach der amorphe Niederschlag in einen krystallinischen verwandelt werden. Der hierbei stattfindende Vorgang ist demjenigen analog, den Deville vor einiger Zeit an amorphen, in einem schwachen Chlorwasserstoffgasstrome erhitzten Oxyden beobachtete, die gleichfalls krystallinisch wurden, indem sich zuerst ein Chlorür und Wasser bildete, welches letztere dann das

Oxyd und zwar in krystallinischem, von der Säure schwerer angreifbaren Zustande reproducirte. Speciell führt Debray an:

1) Salze aus der Magnesiagruppe mit überschüssigem Ammonium-Phosphat. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man binnen wenigen Tagen aus Magnesia, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Eisen, ammoniakalische Phosphate, von der allgemeinen Formel $2\,RO, H^4NO, PO^5 + nHO$, wo n bei den drei ersten gleich 12, bei den übrigen gleich 2 ist; bei ungefähr 80^0 wird n durchgängig gleich 2, mit Ausnahme des Zinks, dessen Formel $2\,ZnO, H^4NO, PO^5$ ist. Die in der Kälte gebildeten Magnesia-, Nickel- und Kobalt-Verbindungen müssen als Doppelsalze nach der allgemeinen Formel $2\,(3\,RO, PO^5) + 3\,(2\,H^4NO, HO, PO^5) + 36\,HO$ angesehen werden, da siedendes Wasser sie in dreibasisch phosphorsaures Metallsalz und phosphorsaures Ammoniak zerlegt, was bei den Phosphaten mit 2 Aeq. Hydratwasser nicht der Fall ist. Das phosphorsaure Ammoniak zerlegt sich seinerseits wieder in Ammoniak und saures phosphorsaures Ammoniak. Doch ist diese Zersetzung unvollständig, und so haben die durch Zersetzung der 12 Aeq. HO haltenden Phosphate durch siedendes Wasser entstandenen dreibasisch-phosphorsaure Magnesia-, Kobalt- und Nickelsalze keine genau bestimmbare Zusammensetzung, sie sind stets etwas ammoniakhaltig.

Phosphorsaures Kobaltoxydulammoniak verwandelt sich in einer sauren concentrirten Lösung von phosphorsaurem Ammoniak in rosenrothe unlösliche Krystalle von der Zusammensetzung $CoO, H^4NO, HO, PO^5 + 4\,HO$. Analog verhält sich das phosphorsaure Eisenoxyd.

2) Salze der Magnesiagruppe im Ueberschusse und phosphorsaures und arsensaures Ammoniak. Hier sind die Producte, die kein Ammoniak mehr enthalten, je nach der Temperatur verschieden. So giebt Mangan ein sehr schön krystallisirtes Phosphat $2\,MnO, HO, PO^5 + 6\,HO$, bei 100^0 hingegen ein ebenfalls krystallisirtes dreibasisches Phosphat $3\,MnO, PO^5 + 3\,HO$. Das letztere könnte man der Krystallform wegen als eisenfreien Hureaulit ansehen.

Die Niederschläge mit arsensaurem Ammoniak verwandeln sich erst bei einer mehre Wochen andauernden Erhitzung auf 100^0 in Krystalle, deren Zusammensetzung beim Zink der Formel $2\,ZnO, HO, AsO^5 + 2\,HO$ entspricht.

3) Salze der Magnesiagruppe mit überschüssigem phosphorsauren Natron. Verschieden ist das Product je nach

den Salzen, indem es z. B. für das Magnesiaphosphat die Zusammensetzung $2\,MgO, HO, PO^5 + 14\,HO$; für das Zinkphosphat $3\,ZnO, PO^5 + 4\,HO$; für das Eisenphosphat $3\,FeO, PO^5 + 8\,HO$ hat. Dieses letztere ist dem *Vivianit* vollständig ähnlich. Phosphorsaures Kobaltoxydulnatron $= 3\,CoO, PO^5 + 2\,NaO, HO, PO^5 + 8\,HO$. (*Compt. rend. T. 59.*)

Bringt man in eine gesättigte Salzlösung zwei Krystalle desselben Salzes, von den Gewichten P und P', so verringern sich dieselben bei erhöhter Temperatur um das Gewicht p und p', fällt aber die Temperatur nun wieder und kommt auf ihr erstes Maass zurück, so ist das Gewicht eines jeden Krystalls nicht gleich dem ursprünglichen. Das Gesetz der Ab- und Zunahme der Grösse von Krystallen begründet Debray folgendermassen:

Die Verhältnisse der aufgelösten Theile sind für die Krystalle $\frac{p}{P}$ und $\frac{p'}{P'}$; das Gewicht der Krystalle ist den Cuben ihrer Dimensionen proportional (r^3 und r'^3), auf der anderen Seite werden p und p' mit der Oberfläche der Krystalle wachsen, werden also den Quadraten ihrer Dimensionen r^2 und r'^2 proportional sein, man wird also für $\frac{p}{P}$ und $\frac{p'}{P'}$ $\frac{r^2}{r^3}$ und $\frac{r'^2}{r'^3}$ oder $\frac{1}{r}$ und $\frac{1}{r'}$ setzen können, die aufgelösten Mengen werden also den Linear-dimensionen umgekehrt proportional sein, d. h. beim Auflösen zweier Krystalle verliert der kleinere einen um so grösseren Bruchtheil seiner Masse je kleiner seine Kanten sind. Aus denselben Gründen wird beim Wiedererkalten der Lösung der Krystall um so schneller sich vergrössern, je bedeutender sein Volum ist. Hieraus folgt, dass wenn man zwei Krystalle in eine gesättigte Lösung desselben Salzes von wechselnder Temperatur bringt, dieselben sich zu einem einzigen Krystall bei gleichmässiger Concentration der Flüssigkeit, umzubilden streben werden.

Deville hat auf diese Weise Chlorsilber aus verdünnter Salzsäure, die davon bei 100^0 0,0059 ihres Gewichts löst, krystallisirt erhalten.

Es ist leicht einzusehen, wie diese Ansicht auch zur Erklärung der krystallinischen Structur der aus Mineralwässern entstandenen Niederschläge und Gänge dienen kann. (*Compt. rend. T. 59. p. 40. — Chem. Centrbl. 1865. 67.*)

B.

Ueber den Diamant.

Göppert beschäftigt sich seit Jahren consequent mit rastloser Sorgfalt und unter zum Theil sehr namhaften Opfern mit dem Diamanten. Derselbe hat neuerdings wieder unter dem so einfachen als erschöpfenden Titel: „Ueber die organische Natur des Diamanten," eine höchst beachtenswerthe Schrift über diesen interessanten Gegenstand veröffentlicht. Es wird in ihr des Weiteren dargelegt, dass der Diamant kein Erzeugniss plutonischer Thätigkeit sein könne, denn er werde schwarz, sobald man ihn einem hohen Grade von Hitze aussetze. Göppert entwickelt hierauf seine Gründe für die Hypothese eines neptunischen Ursprungs des Diamanten und dass derselbe sich sogar in einer gewissen Zeit in einem weichen Zustande befunden haben müsse, indem nicht nur einzelne dieser Edelsteine auf ihrer Oberfläche Eindrücke von Sandkörnern und anderen Krystallen zeigen, sondern dass sie auch gleich andern Krystallen gewisse fremde Körper in sich einschliessen, Keime von Pilzen, selbst vegetabilische Fasern einer ausgebildetern Organisation. Wenn die Schlussfolgerungen Göppert's als gültig angenommen werden, wie sie die Ansichten Newton's, Brewster's und Liebig's bestätigen und ergänzen, so scheinen die Diamanten das Erzeugniss einer Zersetzung vegetabilischer Stoffe zu sein. (*Schles. Ztg. — Magd. Ztg. 1865. 256.*) *B.*

Der Kohlenvorrath der Erde.

Bei der durch Ausbreitung der Dampfkraft und Abnahme des Holzes als Heizungsmaterial stark gesteigerten Consumtion der Steinkohlen interessirt es gewiss, einen Ueberblick zu gewinnen über die noch vorhandenen Steinkohlenschätze der Erde. Die grössten Steinkohlen-Becken Europas sind das im Süden von Wales in England, welches 4 geographische Meilen breit und 20 Meilen lang ist, ferner das belgische Becken, das sich von Aachen bis nach Valenciennes ausbreitet, das in der Pfalz zwischen Saarbrück und Kreuznach, welches 3 bis $5\frac{1}{4}$ Meilen breit und 15 Meilen lang ist. Aber das grösste dieser europäischen Becken verschwindet ganz, wenn man sie mit denjenigen vergleicht, welche in Nordamerika vorkommen. Das ausgedehnteste der nordamerikanischen Becken ist dasjenige, welches in einiger Entfernung südwestlich vom See Erie seinen Anfang nimmt und sich über

die Staaten Pennsylvanien, Virginien, Kentucky, Tennessee, bis an den Fluss Tennessee fortsetzt. Es trägt den Namen Apalachsches Kohlenfeld, hat eine Breite von 37 und eine Länge von 130 geographischen Meilen, während die Oberfläche 2800 geographische Quadratmeilen einnimmt. Um weniges kleiner sind die Becken von Illinois, von Canada und Michigan. Um eine Vorstellung zu geben von der ungeheuren Quantität Pflanzenstoff, welche in diesen Steinkohlenbecken aufgehäuft ist, mag das Folgende dienen. In dem so eben erwähnten Saarbrückschen Becken haben die Steinkohlenschichten eine Dicke von 1 Centim. bis zu 14 Fuss. Die Zahl der dickeren Schichten, welche die Mühe der Bearbeitung lohnen, beträgt 130 und ihre ganze Dicke zusammengenommen 375 Fuss. Nach der Berechnung von Dechen enthält allein der zwischen Saar und Blies auf preussischem Gebiet liegende Theil die ungeheure Masse von ungefähr 825,180 Mill. Centner Steinkohlen, so dass, wenn, wie jetzt geschieht, jährlich 9 Mill. Centner davon verbrannt werden, man dort noch für 90,000 Jahre einen hinreichenden Vorrath hat. Dies Beispiel mag zugleich zur Beruhigung für Diejenigen dienen, welche befürchten möchten, dass dies Brennmaterial, welches ein so mächtiger Hebel der Industrie ist, ja bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Bildung fast unentbehrlich genannt werden kann, in einiger Zeit erschöpft werden könnte. Nach v. Carnall ist die jährliche Production von Steinkohlen über die ganze Erde ungefähr 2000 Mill. Centner, die an den Kohlenminen selbst einen Werth von mehr als 240 Mill. Thaler haben. Durch den Transport steigt dieser Werth auf mindestens 360 Mill. Thaler, was viel mehr beträgt, als der Werth alles Goldes und Silbers, das jährlich auf der ganzen Erde gewonnen wird. Die Zahl der Arbeiter in den sämmtlichen Kohlenminen kann auf 600,000 geschätzt werden, und rechnet man dazu die Frauen und Kinder, dann finden dadurch $2^1/_2$ Mill. Menschen ihren Lebensunterhalt. Die Ausdehnung des Kohlengebirges über die ganze Erde kann auf wenigstens 8000 geographische Quadratmeilen gesetzt werden, also $^1/_3$ Proc. der ganzen Oberfläche des Festlandes und der Inseln zusammengenommen. Rechnet man nur 48 Fuss für die mittlere Dicke der Kohlenlager, so giebt dies 16 Cubikmeilen feste Kohlenmasse. Da nun oben genannte 2000 Mill. Centner einen Raum von $2666^2/_3$ Cubikfuss füllen, wird eine Cubikmeile Kohlenmasse beim gegenwärtigen Gebrauch für 5000 Jahre und

16 Cubikmeilen also für 80,000 Jahre hinreichen. Berechnet man, wie viel Holz nöthig sein würde, um diese 16 Cubikmeilen Kohlenmasse zu bilden, so findet man, dass dazu die ganze Erdoberfläche, das Meer mit inbegriffen, mit einem 134jährigen Walde bedeckt sein müsste. (*A. D.*)

Analysen frischer und zum Entfärben von Zuckersaft gebrauchter Knochenkohle.

Die frische Knochenkohle enthält nach E. Monier (*Compt. rend. T. 59.*) vor dem Gebrauch gewöhnlich 4—5 Procent kohlensauren Kalk und in dem Zustande, in welchem sie den grössten Theil ihrer entfärbenden Kraft verloren hat, 12—16 Proc. dieses Salzes, welches die Kohle aus dem Syrup aufnimmt.

Folgende Veränderungen zeigen sich durch den Gebrauch der Kohle:

Kohlensaurer Kalk	5,10	16,00
Phosphate	81,00	75,50
Kieselsäure, Schwefelsäure, Kali, Chlornatrium	3,40	4,50
Stickstoffhaltige Kohle	10,50	4,00
	100,00.	100,00.

Diese Fähigkeit der Kohle, kohlensauren Kalk aufzunehmen, ist bekanntlich zum Geniessbarmachen der natürlichen Wässer angewendet worden.

Bei jeder Wiederbelebung verliert die Kohle an Kohlenstoff, also an entfärbenden Bestandtheil. Die Menge der stickstoffhaltigen Kohle kann nach mehreren Wiederbelebungen von 10 Proc. bis auf 4 oder 5 herabsinken.

Zur schnellen Bestimmung des organischen Theils einer Knochenkohle erhitzt Monier die Kohle zuerst auf 140°, der Gewichtsverlust giebt die Menge des Wassers an; dann glüht er bei Rothglühitze, befeuchtet den Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak und trocknet bei 300°. Der nunmehr erhaltene Gewichtsverlust giebt das active Princip der Knochenkohle, die Stickstoffkohle. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 95. 1.*) *B.*

Ueber Beane's Verfahren zum Wiederbeleben der Knochenkohle; von H. Medlock in London.

Bekanntlich entfärben die Kohlen um so weniger, je mehr die Poren mit Kalk verstopft sind. Beane fand nun,

dass die Entfernung des Kalkes am leichtesten dadurch geschieht, dass man vollkommen trockene und heisse Knochenkohle mit trockenem salzsaurem Gase in Berührung bringt. Dies wird mit grosser Begierde und in beträchtlicher Menge absorbirt, das Gas verbindet sich mit dem Kalk und verwandelt ihn in lösliches Chlorcalcium. Nachdem die Kohle mit salzsaurem Gase behandelt ist, wird eine Portion unbehandelter Kohle mit derselben vermengt, das in den Poren der ersteren zurückgebliebene ungebundene Gas wird dann von der letzteren aufgenommen und das Ganze wird neutral. Man wäscht hierauf das Chlorcalcium aus, wozu nur einige Stunden erforderlich sind und glüht dann die Kohle in gewöhnlicher Weise. Dadurch wird

1) sämmtlicher Kalk aus den Poren entfernt, ohne den phosphorsauren Kalk anzugreifen;
2) die Entfärbungskraft der Kohle bis zu 100 Proc. erhöht und hierzu
3) kein kostspieliger Apparat erfordert.

In der grössten Zuckerfabrik in New-York (diejenige der HH. Havemeyer und Elder) wurde das Verfahren 6 Monate lang angewandt und dadurch nicht nur eine Ersparniss von 100 Proc. Knochenkohle, sondern auch eine grössere Zuckerausbeute und eine bessere Qualität erzielt. (*Chem. News. Febr. 1865. S. 76. — Dingl. Journ. Bd. 167. Heft 2. S. 158.*) *Bkb.*

Ueber einen Apparat, in den Kohlenbergwerken die Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas zu erkennen.

Langjährige Beobachtungen über die mit der Kraft der Endosmose und Exosmose verbundenen Erscheinungen haben Herrn G. F. Ansell (einen Beamten der Londoner Münze) zu einer Entdeckung geführt, welche für Kohlenbergwerke eine grosse Bedeutung zu erlangen verspricht. Durch einen einfachen Apparat wird es möglich sein, die Gegenwart von Kohlenwasserstoff zu erkennen, ehe die Ansammlung des gefährlichen Gases Tod und Vernichtung droht. Der Apparat hat verschiedene Formen. In der einen Gestalt ist es ein dünner Kautschukball, welcher mit gewöhnlicher atmosphärischer Luft gefüllt und auf einem Stand befestigt ist. Auf dem Balle liegt, die Oberfläche um ein weniges eindrückend, der Arm eines Hebels auf, welcher mit einer Feder in Verbindung steht. Wird der eine Arm des Hebels irgend-

wie gehoben, so löst der andere Arm die Feder und eine von der letzteren bisher in Ruhe gehaltene Klingel oder Glocke setzt sich läutend in Bewegung. Dieser Apparat ist in ein Gefäss gestellt worden, welches nur 5 Proc. des gewöhnlichen Kohlengases enthielt, und die Erscheinungen der Endosmose traten sofort zu Tage. Das Gas dringt in den dünnen Kautschukball ein, erhebt den aufliegenden Hebel und die Klingel beginnt zu läuten. Experimente mit dem leichten Kohlenwasserstoffgas der Kohlenbergwerke haben das gleiche Resultat ergeben. Die kleine Vorrichtung, deren Herstellungskosten sehr gering sind, kann in jedem Platze angebracht werden und wird die Anwesenheit böser Luft, selbst wenn sie in noch so winziger Quantität vorhanden ist, früh genug anzeigen, damit der Gefahr vorgebeugt werden könne. Statt mit der Glocke kann die Feder auch, indem sie die Verbindung herstellt oder abbricht, mit einer elektrischen Batterie in Communication stehen und durch Leitungsdrähte das Signal der heranziehenden Gefahr zu dem Büreau oder irgend einer andern Localität über der Erde befördern. Eine andere Form des Apparats ist mehr dem Barometer ähnlich. Eine in Gestalt eines U gebogene Glasröhre, deren einer Arm mit einer dünnen Schicht von Graphit oder poröser Thonmasse geschlossen ist, enthält einige Zoll Quecksilber in ihrem unteren Theile. Sobald ein mit schwerem oder leichtem Kohlenwasserstoffgas gemischter Luftzug über die Graphit- oder Thonwand hinfährt, wird das Quecksilber in den einen Arm gedrückt, in dem andern folglich in die Höhe getrieben. Vermittelst ähnlicher Vorrichtung wie beim Radbarometer wird dadurch ein Zeiger auf einer Scheibe in Bewegung gesetzt, welcher den geschehenen Zutritt gefährlicher Gase aufs Genaueste anzeigt. Der Erfinder hat sich seine Apparate patentiren lassen. (*Ztgsnachr. v. 24. April 1865.*)

B.

Ueber die Bildung von Kohlensäure aus Braunkohlen beim Lagern derselben an der Luft.

Grundmann stellte sehr ausführliche Versuche über das Verwittern der Steinkohle beim Lagern in Haufen an der freien Luft und über die dadurch eintretenden Verluste an. Das Resultat war, dass das specifische Gewicht der Kohlen unverändert geblieben, der Gehalt an hygroskopischem Wasser etwas zugenommen und der Aschen-

gehalt bei neunmonatlicher Verwitterung sich bedeutend erhöht hatte, wobei sich ein Gewichtsverlust an Kohlenstoff um 58 Proc. als Maximum herausstellte. Es wurden viel gasförmige Producte gebildet und der Kohlenstoffgehalt nahm stärker ab, als der Wasserstoffgehalt. Stückkohle verwittert weniger als Kleinkohle und Erhöhung der Temperatur, wie atmosphärische Niederschläge begünstigten die Verwitterung.

Diese Angaben haben Varrentrapp zu sorgfältig controlirenden Versuchen veranlasst und glaubt derselbe, dass es ihm gelungen, die Frage derartig zu lösen, dass kein Zweifel mehr zulässig sei.

Sein Versuch erstreckte sich auf 1 Pfd. frisch aus der Erde entnommener, zu erbsengrossen Stücken zerbrochener Braunkohle von der Grube „Prinz Wilhelm" im Braunschweigischen. Diese wurde in eine Flasche gethan und feuchte kohlensäurefreie Luft bei verschiedenen Temperaturen durch dieselbe und dann durch Barytwasser geleitet.

Es bildete sich nun zwar bei jeder Temperatur Kohlensäure, jedoch bei der gewöhnlichen nur in sehr geringer Menge, bei etwa 40° C. in 3 Wochen wurden 6 Grm. kohlensaurer Baryt erhalten, nach 44 Tagen hatten sich wieder 6 Grm. kohlensaurer Baryt gebildet, wogegen bei einer Temperatur von 15° C. in 42 Tagen sich nur $1\frac{1}{2}$ Gramme kohlensaurer Baryt ergaben.

In 9 Tagen bei 80—85° C. bildeten sich 7,9 Grm. des oft genannten kohlensauren Baryts. Die Flasche wurde nun im Oelbade 6 Stunden lang aus 110° C. und 6 Stunden auf 120° C. erhitzt, es destillirte fast alle Flüssigkeit über, und die Kohlensäurebildung war in diesen 12 Stunden sichtlich beträchtlicher als während 6 Wochen bei 40° C. Die Kohlen wurden nun mit ausgekochtem Wasser stark befeuchtet, über Nacht stehen gelassen und an den beiden folgenden Tagen in den ersten 8 Stunden auf 125° C., den zweiten eben so lange auf 135° C. erhitzt, wobei sich in 28 Stunden 21,3 Grm. kohlensaurer Baryt gebildet hatten. In 4 Stunden bildeten sich bei einer Erhitzung auf 140° C. 4,4 Grm. kohlensaurer Baryt. Mit aufgekochtem destillirten Wasser vollständig übergossen, blieben die Kohlen zwei Tage stehen. Dann wurde das Wasser durch Ablaufenlassen entfernt und eine Hitze von 140° C. in den Kohlen durch das Oelbad 4 Stunden lang erhalten. Das Resultat waren 4,5 Grm.

kohlensaurer Baryt, während etwa 1 Cubikfuss Luft durchgeleitet war.

An drei folgenden Tagen je 8 Stunden lang bei 140°C. erhalten, ergab sich ein Absatz von 24 Grm. kohlensaurem Baryt.

Es folgten nun noch verschiedene ähnliche Versuche, und dieselben ergaben das Resultat, dass unter bestimmten Voraussetzungen die Oxydation des Kohlenstoffs sehr rasch und sehr weit gehen kann, wenn Kohlen in Wasser aufgehäuft sich erhitzen, und dass dazu nur eine Temperatur, weit entfernt von der Entzündungstemperatur erforderlich ist. Eine solche aber findet in Haufen vieler Kohlensorten gar nicht selten statt. Verfasser ist beschäftigt mit mehreren Versuchen über die Oxydation von Steinkohlen, Torf, Ackererde, Leinöl und reinem Kohlenstoff unter ähnlichen und abgeänderten Bedingungen und sehen wir dem Ergebniss mit Spannung entgegen.

Fest steht, dass Kohlen während ihrer Aufbewahrung in der That wohl unter bestimmten Verhältnissen die Hälfte ihres Kohlenstoffs in einem Monate und ohne Entzündung einbüssen können. (*Dingl. Journ. 2. Jan.-Heft. 1865. S. 156.*) *Bkb.*

Ueber die in den Cämentkästen enthaltenen Gase;

von L. Cailletet.

Ohne näher auf die Einrichtung der Cämentkästen einzugehen, lasse ich nur das Resultat der Untersuchungen folgen. Nachdem 8 Stunden gefeuert war, wurde das Gas durch den Aspirator aufgefangen und dasselbe nach dem Verfahren von Peligot analysirt. Dasselbe bestand aus

Kohlensäure...	20,06
Kohlenoxyd..	15,55
Wasserstoff...	26,60
Stickstoff.....	37,79
	100,00.

Zu dieser Zeit war die Temperatur des Apparates noch nicht hoch genug und einige Proben in die Kästen gelegte Eisendrähte hatten sich noch nicht cämentirt, selbst nicht oberflächlich. Nach 16 Stunden hatte die Kohle in dem Kasten helle Rothglühhitze erlangt; die mittlere Zusammensetzung des Gases war

	nach 32 stündigem Feuern	nach 60 stündigem Feuern
Wasserstoff	39,80	37,76
Kohlenoxyd	15,30	16,32
Kohlensäure ...	00,00	00,00
Stickstoff	44,90	45,92
	100,00.	100,00.

Man liess nun den Ofen langsam erkalten und öffnete dann den Kasten. Das Eisen war stark cämentirt und zwei platt geschlagene und an den Enden gelöthete eiserne Röhren waren angeschwollen, indem sie Gase in ihrem Innern condensirt hatten. Mehre Stücke von dickem Eisenblech, die mit feuerfestem Thon überzogen worden waren, waren ebenfalls stark verstahlt.

Das in dem Kugelapparat enthaltene Wasser, durch welches 70 Liter Gas gegangen waren, war schwach gelblich gefärbt, wahrscheinlich durch Theer, der sich aus unvollständig verkohlten Kohlenstücken entwickelt hatte. In diesem Wasser war keine Spur einer Cyanverbindung zu finden und eben so wenig hatte sich in den Röhren eine flüchtige Cyanverbindung verdichtet. (*Compt. rend. T. 60. p. 344. — Polyt. Centrbl. 1865. Heft. 9. S. 618.*) *Bkb.*

Ueber die Analyse von Gasen auf gewichtsanalytischem Wege.

Bekanntlich entfernt man bei der Analyse der aus Mineralquellen sich entwickelnden Gase zunächst die Kohlensäure durch Absorption mit einer Kalilauge und bestimmt den Rest, der sehr häufig nur aus Stickgas und mehr oder weniger aus Kohlenwasserstoffen besteht, nach der Verpuffungsmethode. Zu diesem Zwecke lässt sich auch nach Art der organischen Elementaranalyse ein gewichtsanalytisches Verfahren einschlagen, indem man die Kohlenwasserstoffe mit Hülfe von Kupferoxyd verbrennt und die Verbrennungsproducte auffängt und wägt.

Der Apparat, dessen sich Fresenius zu dieser Methode bedient, ist folgender: Ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr, mit grobkörnigem Kupferoxyd ohne Kanal gefüllt, ist auf der einen Seite durch ein Chlorcalciumrohr und in ein, guten körnigen Natronkalk haltendes Rohr mit einem Aspirator verbunden. Auf der anderen Seite des Verbrennungsrohres befindet sich ein mit reiner atmosphärischer Luft gefülltes Gasometer, das durch

eine Glasröhre mit Quetschhahnverschluss mit einem weiteren Glasrohre in Verbindung steht. In dieses mündet gleichzeitig ein zweites Glasrohr ein, welches ebenfalls in der Mitte seiner Länge einen Quetschhahnverschluss trägt und zu einer Glocke führt, die das zu untersuchende Gasgemenge über Wasser abgesperrt enthält. Dieses Rohr führt übrigens bis in den obersten Theil der Glocke. Zwischen dem Rohre, in das beide Röhrchen — das vom Gasometer und das von der mit dem fraglichen Gase gefüllten Glocke — einmünden, und welches das Vertheilungsrohr heissen soll und dem Verbrennungsrohre sind ungewogene Chlorcalcium- und Natronkalkrohre eingeschaltet.

Nachdem man sich auf gewöhnliche Weise von dem Schlusse des Apparates überzeugt hat, öffnet man den nach dem Luftgasometer führenden Hahn etwas und glüht das Kupferoxyd in einem Strome atmosphärischer Luft aus, wobei man natürlich das gewogene Chlorcalcium und Natronkalkrohr zunächst entfernt hat. Nachdem dies geschehen ist, schaltet man letztere ein, lässt noch ungefähr 2 Liter Luft durch den Apparat streichen, controlirt dann die Gewichte der beiden gewogenen Rohre, die nicht zugenommen haben dürfen, und öffnet nun, sobald alles in Ordnung ist, das nach der Glocke führende Rohr etwas, die das zu untersuchende Gas enthält. Durch den aus dem Gasometer in das Vertheilungsrohr eintretenden Luftstrom wird nun das Gas aus der Glocke eingesaugt, tritt in das Verbrennungsrohr ein und wird dort verbrannt. Tritt alles Gas aus der Glocke aus, so ist ein Nachspülen mit atmosphorischer Luft nicht nothwendig. Bleibt dagegen eine Blase zurück, so lässt man aus einem mit reiner atmosphärischer Luft gefüllten Fläschchen Luft in die Glocke eintreten und bringt auf diese Weise alles Gas heraus. Nachdem man dann noch einige Zeit Luft hat durch den Apparat streichen lassen, ist die Operation als beendigt anzusehen. Die Resultate von verschiedenen Versuchen, welche Fresenius anstellte, waren sehr übereinstimmend und zeugen also für den Werth der Methode. Die leichte Ausführbarkeit empfiehlt sie auch zur Benutzung für technische Zwecke, namentlich zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, welchen Generatorgase, Gichtgase u. s. w. in verbrennlichem Zustande enthalten.

Zum Auffangen der zu untersuchenden Gasmenge hat Fresenius einen Apparat construirt, der mit Sicher-

heit und ohne Mühe die Abmessung eines bestimmten Gasvolumens gestattet, ohne dass der Druck einer Flüssigkeitssäule überwunden werden muss, und ohne dass das Gas durch Berührung mit Wasser in seiner Zusammensetzung geändert wird.

Dieser Apparat besteht aus einem Glasrohre, welches an beiden Seiten mit Messingfassungen versehen ist, die in dünne Röhren auslaufen und mit Hähnen verschlossen werden können. Das Glasrohr (100—200 C. C. Dimension und mehr) wird nun in einem 4eckigen Kasten von Zinkblech wasserdicht eingesetzt und letzterer mittelst einer seitlichen Oeffnung mit Wasser gefüllt, die dann zur Aufnahme eines Thermometers dient.

Um die Maassröhre mit Gas zu füllen, leitet man dasselbe zu einem Ende ein, während das andere Ende mit einer rechtwinklig abwärts gehenden langen Röhre verbunden ist. Ist man überzeugt, dass der Apparat vollständig gefüllt ist, so taucht man den abwärts gehenden Schenkel in etwas Quecksilber und schliesst dann den Hahn des Zuleitungsrohres. Nach kurzer Zeit kann man sicher sein, dass das Gas die Temperatur des Wassers in dem Zinkkasten angenommen hat, man liest dann die Temperatur ab, bringt durch Heben oder Senken des das absperrende Quecksilber enthaltenden engen Cylinders das Niveau in der Röhre mit dem äusseren auf gleiche Höhe, schliesst alsdann auch den zweiten Hahn und liest das Barometer ab. Man schaltet dann den Maassapparat in den Verbrennungsapparat ein, indem man bekannte Mittel anwendet, um die im Gasgemenge enthaltene Kohlensäure und etwaige Wasserdämpfe von dem Verbrennungsrohre fern zu halten, und treibt dann durch die Luft des Gasometers die Gase über das glühende Kupferoxyd hinweg. Diese Art des Abmessens und Verbrennens giebt sehr scharfe Resultate, man sieht indess ein, dass die Kenntniss des in verbrennlichen Gasen enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs eine genaue Berechnung der Zusammensetzung des Gasgemenges nur dann gestattet, wenn dieses nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff oder nur aus Kohlenoxyd und leichtem Kohlenwasserstoff besteht. Sind aber die drei Gase gemengt, so braucht man ausser den beiden Gewichten der Kohlensäure und des Wassers auch noch das Gewicht des vom Kupferoxyde abgegangenen Sauerstoffs. Fresenius glaubt, dass bei Anwendung von Stickgas statt der Luft sich dieser Factor leicht durch Wägung des Kupferoxyd-

rohres vor und nach der Verbrennung ergeben wird, und wird daher über diesen Gegenstand weitere Versuche anstellen. (*Ztschr. für analyt. Chemie. 3. Jahrgang. Heft 3. — Chem. Centrbl. 1865. 25.*) *B.*

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Bors.

St. Claire Deville und Fr. Wöhler ist es gelungen, ein krystallinisches Bor darzustellen, welches sie Diamantbor nennen und welches alle Eigenschaften des Kohlenstoffdiamanten besitzt; das hierbei befolgte Verfahren ist nachstehendes:

80 Grm. Aluminium in Stücken und 100 Grm. verglaste Borsäure werden innig gemischt und 4—5 Stunden lang im Windofen bei einer Temperatur erhitzt, in welcher Nickel flüssig wird; die Reduction geschieht in einem Tiegel von fester Kohle, eingesetzt in einen feuerfesten Tiegel und bedeckt mit einer Kohlenplatte. Nach dem Erkalten findet sich am Boden des Tiegels eine blasige, roheisenähnliche Masse mit kleinen, höchst glänzenden Krystallen von Bor bekleidet (die Schlacke besteht aus Borsäure und Thonerde) und gleichsam damit durchdrungen; die Masse wird mit Salzsäure und Natronlauge behandelt, um das Aluminium zu lösen, und zuletzt mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure zur Entfernung des Siliciums. Die graphitähnlichen Lamellen werden abgeschlemmt und zurück bleiben die Krystalle von Bor (und Thonerde). Das Diamantbor ist 2- und 1axig (4gliedrig, tetragonal, quadratoctaëdrisch und seine Achsen a : a : c; daher nicht isomorph mit Kohlendiamant, welcher dem regulären System angehört und dessen Achsen mit a : a : a bezeichnet werden.

Glanz, Brechungsvermögen, Härte sind gleich denen des Kohlendiamanten.

Seine Farbe ist schwarz, nelkenbraun, gelb bis wasserhell, er ist schwerer verbrennlich als Kohlendiamant; die Analyse (Verbrennung in Chlorgas) ergab:

1. Schwarze, tafelförmige Krystalle, deren Pulver Diamantschliff:

Kohlenstoff	2,4
Bor	94,6

II. Farblose durchsichtige Krystalle.

4,22	Kohlenstoff ..
89,1	Bor .....
6,4	Aluminium ..

(*Dingl. polytech. Journ. Bd. 172.*) *B.*

Kreosot-Natron.

Da die Anwendung des Kreosot-Natrons seit dem Bestehen der Fabrik zu Jeziorki bei Chrzanow immer mehr Verbreitung findet und allgemein als das beste, sicherste und billigste Schutzmittel des Holzes sich bewährt, so theilt P. Gurniak in Teschen darüber Folgendes mit:

Das Kreosot-Natron wird, um Gefässe, Fracht und Spesen möglichst zu vermeiden, in einem so concentrirten Zustande versendet, dass zum gewöhnlichen Anstriche 1 Pfund Kreosot-Natron mit 4 Pfd. Wasser, und zur vollständigen Durchdringung, wie z. B. für Eisenbahnschwellen, 1 Pfd. Kreosot-Natron mit 10 Pfd. Wasser verdünnt werden muss.

Den neuesten Erfahrungen gemäss hat sich das verdünnte Kreosot-Natron, auf folgende Art angewendet, am besten bewährt:

Das Holz wird durch zweimaliges Bestreichen mit der Verdünnung getränkt und nachdem die Lösung eingedrungen, was sehr rasch geschieht, wird dasjenige Holz, welches dem Wetter oder der Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt ist, mit einer Auflösung von 1 Pfd. Eisenvitriol in 20 Pfd. Wasser bestrichen.

Der Anstrich mit der Eisenvitriollösung dient nur zur Fixirung des Kreosots, die Schwefelsäure des Eisenvitriols neutralisirt das Natron, das Kreosot, nun frei gemacht, verbindet sich mit der Holzsubstanz, und schützt das Holz vor jeder Einwirkung der Feuchtigkeit.

Zum Anstriche der Schindeldächer, Stürzböden, Fensterrahmen, Thürstöcke und Thüren in Fabriken, Stallungen u. s. w., aller möglichen Wirthschaftsgeräthschaften, ist das verdünnte Kreosot-Natron vorzüglich geeignet.

Ferner ist es ein zuverlässiges Schutzmittel gegen Hausschwamm, Fäulniss und Vermoderung der Holzbestandtheile in ebenerdigen Localitäten.

Brückenhölzer und Geländer werden durch Anstreichen mit dem verdünnten Kreosot-Natron wenigstens zweimal so lange dauern, als dies jetzt der Fall ist.

Das Schiffbauholz wird auf dieselbe Art vor Fäulniss und Wurmfrass geschützt, und demselben eine grössere Dauerhaftigkeit gegeben.

So vorbereitetes Holz hat sich nach Vohl's Erfahrungen zwölf Jahre (fortwährend den wechselnden Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt) ohne Spuren einer

Veränderung durch Verwesung oder Schwammbildung erhalten.

Zu bemerken ist noch, dass dies durchaus kein oberflächlicher Anstrich ist, wie beim Steinkohlentheer, welcher durch die Einwirkung der Witterung abgewaschen wird! Das Kreosot-Natron dringt in das Holz ein, verbindet sich mit der Holzfaser, färbt das Holz dunkelbraun und schützt dasselbe durch den grossen Gehalt an Kreosot (welcher 50 Proc. beträgt, während Steinkohlentheer kaum 2 Proc. Kreosot enthält) vor Fäulniss, Wurmfrass, Schwammbildung u. s. w.

Zum zweimaligen Anstriche reicht 1 Pfd. der Verdünnung auf 1 Quadrat-Klafter Fläche vollkommen aus, und kommt sammt Arbeit kaum über 6 Nkr., da 1 Ctr. concentrirtes Kreosot-Natron, ab Bahnstation Trzebinia 20 Fl. O. W. kostet und daraus zum Anstriche 5 Ctr. gemacht werden. Vorzugsweise: bei Partien O. W. Fl. 16 per Wiener Ctr. = 112 Zollpfund. (*Magd. Presse. 1865. 144.*) *B.*

Reinigung des ätherischen Bittermandelöls von Blausäure; von Tilden.

Die Aldehyde haben bekanntlich die Eigenschaft, dass sie mit saurem schwefligsauren Natron Verbindungen eingehen, aus denen sie nachher durch kohlensaures Natron wieder abgeschieden werden können. Da das Bittermandelöl nach seinem ganzen Verhalten auch zu den Aldehyden gehört, so benutzt Tilden diesen Umstand zur Trennung desselben von der ihm in dem Rohproducte stets anhängenden Blausäure. Man schüttelt das rohe Oel mit seinem 3 — 4fachen Volum einer ziemlich concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron und stellt bei Seite. Die Mischung erwärmt sich, es entsteht eine krystallinische Masse. Diese Krystalle sondert man ab, lässt sie abtropfen, trocknet in gelinder Wärme und destillirt nachher die wässerige Lösung derselben mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron. Das Bittermandelöl geht vollkommen blausäurefrei über.

Um dies reine Oel möglichst vor Oxydation zu Benzoësäure zu schützen, empfiehlt Tilden, es über trocknem Chlorcalcium aufzubewahren. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 8. Febr. p. 407 ff.*) *Wp.*

Ueber Mich. Pettenkofer's Verfahren zur Bereitung des Bittermandelwassers.

Wider das von Mohr in seinem Commentar so belobte Pettenkofer'sche Bereitungs-Verfahren der *Aqua amygdalarum amararum* sind in neuerer Zeit entgegengesetzte Stimmen laut geworden.

In der Schweizerischen pharmaceutischen Wochenschrift findet sich ein mit St. unterzeichneter Aufsatz, welcher das Pettenkofer'sche Verfahren als ganz unpraktisch hinstellt und deshalb nicht unberücksichtigt bleiben darf. Der Aufsatz lautet, so weit er den Gegenstand selbst betrifft, wie folgt:

„Die (von Pettenkofer) gemachten Angaben über Ausbeute an *Aqua* sowohl, wie an *Oleum aether. Amygdal. amarar.* waren so günstig, dass es nicht viel erforderte, sich versucht zu fühlen, diese Methode zu adoptiren. Als Vorprobe wurde ein Rest alter Mandelkuchen so behandelt; alles ging gut, allein während das Laboratorium voll Geruch nach bitteren Mandeln war beim Eintragen der Kuchen, da dies nach Vorschrift unter fortwährendem Kochen geschah, erwies sich das Product äusserst schwach und unbrauchbar; ein Anbrennen in der Blase fand dabei nicht statt."

„Hierauf wurden frisch gepresste Mandelkuchen zu einer zweiten Probe verwendet, aber da ging es ganz anders. Beim Eintragen des Mehls in das siedende Wasser stieg die Masse nach dem ersten kleinen Zusatze unter Schäumen dergestalt, dass zum Eintragen von 7 Pfd. Mehl gegen 3 Stunden fortwährenden Aufpassens wegen der Gefahr des Uebersteigens über den am Ende kaum zu $^1/_3$ angefüllten Kessel erforderlich waren. Nachdem im Weiteren nach der Vorschrift verfahren wurde, erhielt man bei mehrfach fractionirter Destillation keine einzige Probe, welche einen grösseren Gehalt an Blausäure als 0,01 Proc., nach der Titrirmethode mit Silber, bestimmt, zeigte."

„Jetzt war ich geneigt, dieses Missglücken dem Umstande zuzuschreiben, dass eben das Mandelmehl als solches in das siedende Wasser eingetragen worden; ich wiederholte daher mit 8 Pfd. Kuchen die Operation in der Weise, dass diesmal das Mehl Abends mit kaltem Wasser angerührt und über Nacht quellen gelassen wurde. Aber diesmal die nämliche Erscheinung fast in noch höherem Grade, so dass ich mich veranlasst fühlte, die Ope-

ration zu unterbrechen und wieder zu der alten Methode zurückzukehren. Die Flüssigkeit wurde in die Blase gebracht und als sie kochte, über einen darin über dem Wasser angebrachten Siebboden auf zerschnittenes Stroh, der übrige, auch wie schon oben nach der *Pharm. borus. edit. VI.* das gehörige Quantum Alkohol enthaltende Mandelbrei aufgegossen, rasch lutirt und destillirt. Auf diese Weise wurden 2 Portionen erhalten, welche die vorgeschriebene Stärke (0,139 Proc.) um ein ziemlich Bedeutendes überstiegen, um im Ganzen durch Vermischen ein allerdings im Quantum nicht völlig, in der Qualität aber ganz entsprechendes Präparat erhalten. Schon dieser Umstand beweist, dass der Fehler nicht an den Mandeln lag, obschon es mir sogar wahrscheinlich, dass ein Rückhalt an fettem Oele (trotz der erhaltenen 36 Proc. desselben) die eigentliche Ursache des Schäumens und somit auch des Misslingens war; aber dann hätte in der Vorschrift gesagt werden sollen, dass jede Spur fetten Oels das Gelingen hindere."

Da sich sonach zwei Angaben im völligen Widerspruche befinden, so wäre es sehr erwünscht, dass in derselben Richtung auch von Seite anderer Collegen Versuche angestellt und deren Resultate veröffentlicht würden. Uebrigens hat sich in jüngster Zeit schon eine zweite ungünstige Stimme gegen das Pettenkofersche Verfahren erhoben und zwar von Seite des Apothekers A. Peltz in Riga. (*Wittst. Vierteljahrsschr. Bd. 14. 2.*) *B.*

Unterscheidung des ätherischen Bittermandelöls vom Nitrobenzol (Mirbaner Oel) und Erkennung einer Beimengung des letzteren im Bittermandelöl; von Dragendorff.

Natrium, in reines farbloses Bittermandelöl gebracht, umkleidet sich bei schwacher Gasentwickelung mit einer weissen flockigen Masse. Bei vorhandenem Alkohol tritt die Gasentwickelung schneller und stärker ein, immer aber bleiben die Flocken völlig weiss.

Gutes alkoholfreies Nitrobenzol, eben so behandelt, giebt auch langsame Gasentwickelung, ohne dass die Flüssigkeit auffallend dunkler wird und ohne dass Flocken entstehen. Dagegen entwickelt mit Weingeist verfälschtes Nitrobenzol mit Natrium sehr schnell Gasblasen, färbt sich schon im Verlauf der ersten Minute dunkelbraun bis

schwarz und wird dickflüssiger. Eine 10 Procent betragende Verfälschung mit Alkohol ist sicher nachzuweisen. Bittermandelöl mit 10—20 Procent Nitrobenzol und mit etwa 4 — 5 Tropfen Weingeist vermischt, giebt auf Zusatz von Natrium nicht mehr weisse, sondern gelbe bis braune Flocken und die Reaction tritt augenblicklich ein. Bei einem Gehalt von 30—50 Proc. Nitrobenzol ist nach 1 Minute die ganze Flüssigkeit dunkelbraun und dickflüssig. (*Pharmac. Ztschr. für Russland.*)

Bkb.

Einen dem Benzil isomeren Körper

erhielt P. Alexeyeff, als er Natriumamalgam auf wasserfreies Bittermandelöl im Kohlensäurestrome einwirken liess. Durch Erhitzen der beiden Körper im Wasserbade mehrere Tage lang, während ununterbrochen Kohlensäure darüber geleitet wurde, entstand eine gelatinöse Masse, die mit wasserhaltigem Aether behandelt einen ölartigen Stoff in der Lösung und als Rückstand bezoësaures Natron gab. Die ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen eine ölartige gelbe Flüssigkeit, welche über Chlorcalcium getrocknet bei ungefähr 314° siedete, das spec. Gew. 1,104 bei 10° besass und die Zusammensetzung des Benzils $C^{28}H^{10}O^4$ hatte. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 347 — 349.*) *G.*

Ueber künstliche Darstellung der Benzoësäure;

von Rud. Wagner.

Die vielfache Anwendung der Benzoësäure zu Tabacksaucen, zur Befestigung gewisser Mordants im Zeugdruck, auch, und zwar in grösserer Menge, zur Darstellung von Anilinblau und anderer Theerfarben, hat derselben in industrieller Hinsicht eine gewisse Bedeutung gegeben und sie würde ohne Zweifel noch häufiger angewandt werden, wenn sie billiger herzustellen wäre, als aus dem Benzoëharz oder aus der Hippursäure, obgleich Wohrd bei Nürnberg grosse Mengen daraus sehr rein und ziemlich billig (7 Fl. das Zollpfund) darstellt. Deshalb ist es von Interesse, dass in der Fabrik von Laurent und Casthelaz in Paris Benzoësäure künstlich aus Naphtalin dargestellt wird und zwar führt man das Naphtalin nach einer neuen Methode mit Ersparung von Salpetersäure in Phtalsäure über. Diese wird als

neutraler phtalsaurer Kalk $= 2\,CaO, C^{16}H^4O^6$, mit 1 Aeq. Kalkhydrat gemengt und das Gemenge bei Abschluss der Luft einige Stunden einer Temperatur von 330°—350°C. ausgesetzt, wobei der phtalsaure Kalk in benzoësauren und kohlensauren Kalk zerfällt:

$$2\,CaO, C^{16}H^4O^6 + CaO, HO = CaO, C^{14}H^5O^3 + 2\,CaO, C^2O^4.$$

Aus dem benzoësauren Kalk wird dann mittelst Salzsäure die Benzoësäure abgeschieden. Dies Verfahren rührt von Gebr. Depouilly her, obgleich Andeutungen der Möglichkeit der Ueberführung der Phtalsäure in Benzoësäure schon vor 10 Jahren von Gerhardt und neuerdings von Berthelot gegeben wurden. (*Dingl. polyt. Journ. 1865. Heft 6. S. 455.*) *Bkb.*

Benzoleïnsäure.

Die Benzoleïnsäure wird nach H. Herrmann durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoësäure erhalten. Wenn man einen Ueberschuss von Benzoësäure in Wasser mit Natriumamalgam zum mässigen Kochen erhitzt und dafür Sorge trägt, dass durch Zusatz von Salzsäure die Reaction immer schwach sauer bleibt, so gewinnt man drei Producte: 1) ein nach Bittermandelöl riechendes Destillat, welches Benzalkohol enthält, 2) durch Ausziehen des alkalischen Rückstandes mit Aether ein etwas schwerflüssiges, aromatisches Oel, welches mit dem Hydrobenzoïn Zinin's isomer zu sein scheint, 3) durch Zusatz von Salzsäure zu der an Aether nichts mehr abgebenden Lösung die gelbliche, widerlich riechende ölige Benzoleïnsäure. Diese neue Säure löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, sinkt in Wasser unter und bildet nur schwierig Salze, die sich an der Luft sehr schnell zersetzen. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C^{14}H^{10}O^4$, in welcher 4 Atome Wasserstoff mehr als in der Formel der Benzoësäure enthalten sind. Die Benzoleïnsäure bildet demnach in dem Verhältniss des gleichen Kohlenstoffs zum Wasserstoff ein intermediäres Glied zwischen den Säuren, welche in den beiden Reihen der aromatischen und fetten Säuern correspondiren, nämlich der Benzoësäure und der Oenanthylsäure.

Benzoësäure..... $= HO, C^{14}H^5O^3$
Benzoleïnsäure... $= HO, C^{14}H^9O^3$
Oenanthylsäure... $= HO, C^{14}H^{13}O^3$.

(*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII. 75—82.*) *G.*

Ueber das ätherische Oel von Myrtus Pimenta.

Das ätherische Nelkenpfeffer- oder Pimentöl ist im rohen Zustande dickflüssig, hell gelbbraun und im Geruch kaum von dem Gewürznelkenöl zu unterscheiden. C. Oeser hat dasselbe untersucht und gefunden, dass es aus einem der Terpenthinölgruppe angehörenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C^{20}H^{16}$ und einem sauren Oele, welches mit Nelkensäure identisch ist, besteht, dass es also dieselben Körper enthält, wie das Gewürznelkenöl. Salicylsäure, welche noch im Gewürznelkenöl enthalten ist, konnte im Nelkenpfefferöl nicht nachgewiesen werden.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorür wird die Nelkensäure in zwei Körper zerlegt, die durch ihre Löslichkeit in Aether von einander getrennt werden. Der in Aether leicht lösliche Körper ist in ein dunkelgefärbtes, dickflüssiges Oel und verhält sich wie Nelkensäureanhydrid, $(C^{20}H^{11}O^3)^2$, der in Aether schwer lösliche Körper bildet ein strohgelbes amorphes Pulver und hat die Zusammensetzung $C^{20}H^{13}PO^8$, ist demnach eugenylphosphorige Säure. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 277—283.*) *G.*

Thymicylsäure.

A. Naquet stellte Thymol durch Behandlung von Thymianöl mit concentrirter Kalilösung unter Hinzufügen von Wasser und Zersetzen der wässerigen Lösung mittelst einer Säure dar. Dasselbe sondert sich als ölige oben aufschwimmende Schicht ab, welche man entwässert und rectificirt: es geht zwischen 230° und 235° über. Erhitzt man dieses Thymol in einem Kolben nach Hinzufügung einiger Natriumstücken auf 150° und leitet zugleich einen Strom trockner Kohlensäure darüber, so bildet sich nach der Gleichung $(C^2O^4 + C^{20}H^{14}O^2 + Na) = H + (NaO, C^{22}H^{13}O^5)$ das Salz einer neuen Säure. Man löst die erkaltete Masse in Wasser, übersättigt mit Essigsäure, neutralisirt wieder mit kohlensaurem Ammoniak, schüttelt gut durch und trennt die sich dabei abscheidende wässerige Flüssigkeit vom oben aufschwimmenden, nicht angegriffenen Thymol. Jene wird durch Eindampfen concentrirt und mit überschüssiger Essigsäure behandelt. Hierbei schlägt sich die neue Säure in manchen Fällen nieder, zuweilen aber bleibt sie gelöst. Stets erhält man sie leicht, wenn man

die Flüssigkeit mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung dann eindunsten lässt.

Anstatt reines Thymol anzuwenden, kann man auch rectificirtes Thymianöl nehmen, dies ist sogar vortheilhafter.

Die neue Säure, welche Naquet Thymicylsäure nennt, ist noch nicht rein; man löst sie in siedendem Wasser und lässt daraus krystallisiren. Das Erhitzen geschieht in einem Destillationsapparate, da die Wasserdämpfe leicht beträchtliche Mengen der Säure mit übereissen. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. Nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation aus Alkohol ist sie rein. Die Analyse ergab: 68,55 Proc. C und 7,63 Proc. H; die Formel $C^{22}H^{14}O^{6}$ verlangt 68,04 Proc. C und 7,21 Proc. H.

Aus den alkoholischen Lösungen scheidet sich die Säure in Form grosser durchscheinender Krystalle ab. Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 117° und zeigt, wenn sie rein ist, das Phänomen der Ueberschmelzung nicht.

Das Silbersalz = $AgO, C^{22}H^{13}O^{5}$, ist ein weisses Pulver, löslich in 51 Th. Wasser von 25°, leichter löslich in siedendem Wasser. — Das Zinksalz ist ein grauweisses Pulver ohne Krystallwasser; leichter löslich in heissem Wasser als in kaltem. — Das Bleisalz, weiss, in 7123 Th. Wasser von 16° und in 837 Th. von 70° löslich, ist sehr leicht löslich in Alkohol. Die Bleibestimmung ergab 34,67 Proc. Pb, die Formel verlangt 34,90. — Das Barytsalz und Kalksalz sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, ersteres krystallisirt in langen seidenglänzenden Nadeln. (*Compt. rend. — Chem. Centrbl. 1865. 21.*) *B.*

Oleum Bergamottae gegen Krätze.

Nach den Erfahrungen von Manfré zu Neapel soll sich das Bergamottöl bei Krätze als ein vorzügliches Mittel gezeigt haben. Die Krätzmilben werden dadurch fast augenblicklich getödtet, ohne dass die Einreibung einen merklichen Hautreiz hervorbringt; schon die einmalige Anwendung genügt vollkommen, wobei 1 bis 2 Unzen ausreichen. Dasselbe Mittel soll mit Vortheil gegen *Pediculi pubis* dienen und würde da gewiss der Anwendung von Mercurialien vorzuziehen sein. (*Dublin med. Press. u.a. O.*) *B.*

Der Campher ist kein Aldehyd.

Die von Berthelot vor einiger Zeit ausgesprochene Ansicht, dass der gewöhnliche Campher zum Borneocampher in dem Verhältniss eines Aldehyds zu seinem Alkohol stehe, ist nach B. Tollens und R. Fittig nicht richtig, da der Campher nicht die Eigenschaften der Aldehyde besitzt, nämlich weder durch Oxydation eine Säure von der Formel $C^{20}H^{16}O^4$ giebt, noch durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* in Borneol übergeht, noch sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 371—372.*) *G.*

Terephtalsäure und Camphresinsäure.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpenthinöl entsteht nach früheren Untersuchungen von H. Schwanert neben Camphresinsäure eine feste, blassgelbe, harzähnliche Substanz, die jetzt von demselben Chemiker als Terephtalsäure erkannt ist.

Man kocht Terpenthinöl mit 12 Th. Salpetersäure (von 1,34 sp. Gw.) 20 Stunden lang, verdünnt dann die Lösung mit 2 Vol. Wasser, filtrirt die ausgeschiedene flockige Substanz von der Camphresinsäurelösung ab, wäscht dieselbe mit Wasser aus, löst sie in wässerigem Ammoniak und fällt aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung mittelst Salpetersäure die Terephtalsäure. Die Terephtalsäure bildet sich aber auch häufig neben Camphresinsäure bei längerer Einwirkung kochender concentrirter Salpetersäure auf andere ätherische Oele und zwar nicht nur auf solche, die mit Terpenthinöl isomer sind, sondern auch auf sauerstoffhaltige äther. Oele. Zu diesen Oelen gehören zunächst das Citronenöl ($C^{20}H^{16}$), das Cajeputöl ($C^{20}H^{18}O^2$) und das Römisch-Kümmelöl. Das letztere giebt daneben noch Toluylsäure und Cuminsäure. Die Terephtalsäure, auch als Cuminocyminsäure bezeichnet, hat wahrscheinlich schon Persoz bei der Behandlung des Römisch-Kümmelöls mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhalten, wenigstens stimmen die von ihm angeführten Eigenschaften dieser Säure mit denen der Terephtalsäure überein. Beide Bestandtheile des Römisch-Kümmelöls, Cymen und Cuminol, liefern bei Einwirkung kochender concentrirter Salpetersäure Terephtalsäure, aber während aus Cymen neben Terephtalsäure noch Toluylsäure und Camphresinsäure gebildet werden, liefert Cuminol nur noch Cuminsäure und keine Camphresinsäure.

Das Thymianöl verhält sich unter den genannten Umständen ähnlich wie Römisch-Kamillenöl, die Terephtalsäure, die man daraus erhält, lässt sich aber sehr schwer reinigen und hat oft genau die procentische Zusammensetzung der Hoffmann'schen Insolinsäure.

Der Terephtalsäure selbst kommt die Formel $C^{16}H^{6}O^{8}$ zu; die aus ihr dargestellten Methyl- und Aethyläther krystallisiren in weissen, prismatischen, geruch- und geschmacklosen Krystallen. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXXII. 257 — 271.*) *G.*

Ueber Bereitung des Anemonins.

Nach J. Dobraschinsky erhält man das Anemonin am besten auf folgende Weise. Nachdem ein starkes destillirtes Wasser aus dem frischen blühenden Kraute der *Anemone pratensis* bereitet worden, vermischt man dasselbe mit $^1/_{10}$ Th. Chloroform und digerirt es bei häufigem Schütteln einige Stunden lang damit. Man lässt dann die beiden Flüssigkeiten sich wieder klar von einander scheiden, trennt das Chloroform durch einen Scheidetrichter vom Wasser, filtrirt es in eine Retorte, worin man es bei gelinder Wärme bis auf $^1/_8$ Rückstand abdestillirt. Hierauf giesst man in die Retorte starken Weingeist, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt die Flüssigkeit in ein Glas, wo man sie der Verdunstung überlässt. Auf diese Weise erhält man schöne Krystalle von Form und Eigenschaften des Anemonins. (*Pharm. Ztschr. für Russland.*) *B.*

Neue Surrogate für Gutta Percha.

Das eine dieser Surrogate ist der getrocknete Saft von *Sapota Mülleri, Batate* genannt, welcher von Holmes neuerdings aus Demerara nach England importirt wurde. Das andere stammt von einer *Apocynee, Alstonia scholaris,* welche auf Ceylon vorkommt. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 9. March. 1865. p. 490.*) *Wp.*

Ueber die Entstehung des Harzes im Innern der Pflanzenzellen

hat Julius Wiesner Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass das im Innern der Pflanzenzellen vorkommende Harz ein geschichteter Körper ist.

Er nennt die Ansammlungen solcher Harzkörner Harzmehl (um die Analogie mit Stärkemehl, Klebermehl, Gerbmehl anzudeuten). Die Harzkörner kommen in den Markstrahlzellen und im Holzparenchym der Laubbäume (z. B. bei Acer, Ulmus, Fagus, Quercus, Protea u. s. w.), ferner im Rindenparenchym vieler Bäume vor. Vogl fand es in *Cortex chinae novae*, die angeblich von *Portlandia grandiflora* stammen soll. Aus dem Verhalten der Harzkörner gegen Reagentien, namentlich gegen Wasser, Weingeist, Aether, Olivenöl, Kalilauge, Ammoniak, kohlensaures Natron, Jod, Kupferoxydammoniak, SO^3, HCl, NO^5, CrO^3 und Fe^2Cl^3 geht hervor, dass sie keine amorphen, sondern in der Regel geschichtete Körper sind, ferner, dass sie nur selten bloss aus Harzen bestehen, sondern fast immer wechselvolle Gemenge sind aus Harz, Cellulose, Granulose, Gerbstoff und einem durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien hervorrufbaren Farbstoff.

Eine grosse Menge des in der Natur vorkommenden Harzes geht nach Wiesner entweder direct oder indirect aus Stärkemehl hervor, das entstandene Harzmehl mit seinen geschichteten Körnern ist (wie die Hartig'schen Gerbstoffkörner) gleichsam eine Pseudomorphose nach Amylumkörnern. Es ist wahrscheinlich, dass das Stärkemehl zuerst in Farbstoff übergeht und erst dieser sich in Harz umsetzt.

Nach Wiesner liegen keine Thatsachen vor, welche auf die Entstehung der Harze aus ätherischen Oelen (in den Pflanzen) mit Bestimmtheit schliessen liessen, geschweige auf eine alleinige Entstehung aus diesen Körpern hinweisen würden. Auf Grund seiner Beobachtungen schliesst Wiesner sich den Anschauungen Karsten's und Wigand's an, dass nämlich ein grosser Theil des in der Natur vorkommenden Harzes durch chemische Umsetzung der Zellmembranen entstehen und findet auch Wigand's Beobachtung, dass die Harzbildung in den Zellmembranen von innen nach aussen vorwärts schreitet, bestätigt. Aus Wiesner's Beobachtungen ergiebt sich aber weiter, dass der Gerbstoff, der successive aus der Zellwand hervorgeht und nach vollendeter Metamorphose im entstandenen Harze nicht mehr nachgewiesen werden kann, wahrscheinlich jener Körper ist, in den die beiden Kohlenhydrate Cellulose und Granulose erst übergehen müssen, um in Harz verwandelt werden zu können. Es geht ferner aus Wiesner's Beobachtungen in Vereinigung mit den von Karsten und Wigand ange-

stellten hervor, dass das Harz nie ein Secretionsproduct ist, sondern immer das Product einer chemischen Metamorphose organischer Substanzen. Diese tritt bei oder nach dem Erlöschen der Lebensthätigkeit der Gewebe ein und die hierbei entstehenden Substanzen haben höchst wahrscheinlich im Leben des Organismus keine weitere Rolle zu spielen.

Ueber den Zusammenhang und das gleichzeitige Vorkommen von ätherischen Oelen und Harzen äussert Wiesner, dass die ätherischen Oele aus den Harzen hervorgehen möchten: die starre Zellwand erweicht sich und verflüssigt sich bei der Harzmetamorphose und Cellulose oder Granulose, Gerbstoff, Harzsäuren und ätherisches Oel lassen sich denken als hervorgegangen durch fortgesetzte Reductionen. Heute kann man allerdings noch nicht den richtigen Sachverhalt aufklären, aber immerhin darf man vermuthen, dass die Forscher sich künftighin an der Lösung dieser Aufgabe, emancipirt von den alten Vorurtheilen, betheiligen werden. (*Sitzungsber. der Wien. Kais. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LII. Bd. I. Heft. Jahrg. 1865. Juni. 2. Abth. S. 118—130.*) *H. Ludwig.*

Ueber das Anhydrid der Abietinsäure

hat Richard L. Maly Beobachtungen und Versuche veröffentlicht, welche seine früheren Mittheilungen über die Abietinsäure (*vergl. Arch. der Pharm. II. R. Bd. 117. S. 257*) ergänzen.

Das krystallisirte Abietinsäurehydrat = $C^{88}H^{64}O^{10}$, bleibt bei 100° C. ganz unverändert und giebt auch bei höherer Temperatur kein Wasser ab, so lange nicht durch zu andauerndes Erhitzen bei gleichzeitiger Bräunung eine Zersetzung eintritt. Im Kohlensäurestrome rasch geschmolzen hält dasselbe eine über seinen Schmelzpunct (165° C.) gehende Erhitzung ohne Veränderung aus. Man kann demnach die Krystalle durch Erhitzen nicht von ihrem Hydratwasser befreien.

Die krystallisirte Abietinsäure ist in dem Darstellungsmateriale derselben, dem Colophonium, noch gar nicht vorhanden, sondern bildet sich daraus erst durch Wasseraufnahme. Bereitet man nämlich eine Colophoniumlösung mit absolutem Alkohol und lässt verschlossen stehen, so bekommt man selbst nach Monaten keine Krystalle. Nimmt man aber zur Lösung gewöhnlichen Weingeist, so setzen sich selbst im verschlosse-

nen Gefässe nach einigen Wochen krystallisirte Krusten von Abietinsäure ab. Versetzt man die alkoholische Lösung des Colophoniums in der Wärme mit Wasser bis zur Trübung, so erscheinen die glänzenden spitzen Blättchen des Abietinsäurehydrats meist nach einigen Stunden. Die Ausbeute an krystallirtem Säurehydrat ist reichlicher, wenn der Weingeist nur 70 Vol. Proc. Alkohol enthält und mit dem Colophonium bis 8 Tage lang in Berührung bleibt.

Deshalb haben die älteren Darsteller bei rascher Arbeit so „erbärmlich wenig" von ordentlich krystallisirter Säure aus dem Colophonium gewonnen, während nach Maly's Methode leicht 80 Proc. rein weisser Säure resultiren.

Ueber Schwefelsäure getrocknetes klares Colophonium wurde in einem Becherglase in Weingeist von 80 Vol. Procent gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Wasser milchig getrübt und nachdem die Masse krystallinisch geworden war, erst über Schwefelsäure, dann im Wasserbade getrocknet, bis sich das Gewicht durch mehrere Tage nicht mehr änderte. Dabei gaben 1,5535 Grm. Colophonium 1,615 Grm. Krystalle und 0,8345 Grm. Colophonium 0,862 Grm. Krystalle, im Mittel also eine Zunahme um 3,50 Proc. oder 96,50 Th. Colophonium gaben 100 Th. Abietinsäurehydrat. Die Gleichung $C^{88}H^{62}O^{8}$ (Abietinsäureanhydrid) $+ 2HO = C^{88}H^{64}O^{10}$ verlangt eine Wasseraufnahme von 3,82 Procent. Diese Uebereinstimmung zeigt, wie das reine Colophonium fast zum grössten Theile aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht.

Die Umwandlung des Anhydrids in das Hydrat der Abietinsäure kann man auch sehr schön ausserhalb des Laboratoriums beobachten. An Fichten- und Lärchenbäumen findet man oft frisch ausgeflossenes Harz als klare, stark lichtbrechende, fast farblose Tropfen perlschnurartig über einander an der Borke haften. Erst sind sie weich in Folge eines gewissen Gehalts an ätherischem Oel; nach einigen trocknen Tagen werden sie fester. Im August 1863 beobachtete Maly viele solcher durch die heisse Zeit begünstigte Harzausschwitzungen, welche längere Zeit sich gleich blieben und höchstens etwas consistenter wurden. Nun kamen einige Regentage und darauf hatten alle diese früher hellen Tropfen ihr Ansehen verändert, waren schneeweiss geworden, aussen rauh von hervorstehenden Krystallspitzen und durch und durch

zu einer Krystallmasse erstarrt; sie waren aus dem Anhydrid in Abietinsäurehydrat übergegangen.

Eigenschaften des Abietinsäureanhydrids. Reines Colophonium bietet die Eigenschaften des Anhydrids dar, noch besser die vorhin erwähnten Harzausschwitzungen. Dieselben werden in grösserer Menge gesammelt und im Wasserbade bis zur Entfernung des ätherischen Oeles erwärmt. So ist das Anhydrid ein gelbes sprödes klares Harz, das sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löst und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser milchig gefällt wird. Zwischen 90 und 100°C. ist es schon weich, bei 100° C. dickflüssig, auch nachdem das ätherische Oel ganz entfernt ist, zum Unterschiede von dem krystallisirten Abietinsäurehydrat, das 100° C. ohne Veränderung aushält und erst bei 165° C. schmilzt. Bei Behandlung mit Alkalien oder beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Metallsalzen bilden sich unter Wasseraufnahme abietinsaure Salze. Das Mittel aus zwei Verbrennungen, von denen die eine mit dem Harze von *Pinus Abies*, die andere mit dem von *Pinus Larix* ausgeführt wurde, ist C = 80,23, H = 9,87 und O = 9,90 Procent.

Die Formel $C^{88}H^{62}O^{8}$ verlangt C = 80,73, H = 9,48 und O = 9,79 Proc.

Nach Maly ist das Colophonium nicht ein Gemenge von mehren isomeren Säuren (Sylvin-, Pinin- und Pimarsäure) nebst noch indifferenten Harzen, sondern besteht der Hauptmenge nach (über 90 Proc.) aus dem Anhydrid der Abietinsäure. Maly hält die Sylvinsäure von Unverdorben, Rose etc. für unvollständig gereinigte Abietinsäure; die Pininsäure von Unverdorben für nichts anderes als Abietinsäureanhydrid, d. h. für Colophonium. Die Pimarsäure hat Maly noch nicht in Händen gehabt, aber nach den vorhandenen Mittheilungen hält sie derselbe ebenfalls für Abietinsäure. (*Wiener Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. L. Bd. II. H. II. Abth. S. 130—134.*) *H. Ludwig.*

Zersetzungsproducte des Guajacharzes.

H. Hlasiwetz und L. Barth erhielten durch Schmelzen des Guajacharzes mit Aetzkali zwei saure Zersetzungsproducte, von denen das eine dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Protocatechusäure Strecker's, die Carbohydrochinonsäure von Hesse, die

Oxysalicylsäure von Kolbe und Lautemann, die Hypogallussäure von Matthieson und Foster und diejenige Säure, welche durch Spaltung des Maclurins mit Kalihydrat entsteht.

Die Protocatechusäure, durch schmelzendes Kali aus Guajacharz erzeugt, hat lufttrocken die Formel $C^{14}H^6O^8$, 2 HO, bei 100° C. getrocknet $C^{14}H^6O^8$. Ihre Krystalle sind farblos, nadelförmig und gehören dem monoklinoëdrischen System an. Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht ganz leicht, beim Erwärmen aber vollständig, sehr leicht in Weingeist, weniger leicht und vollständig in Aether. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt herbe süsslich. Sie giebt mit Fe^2Cl^3 eine sehr intensive, schön dunkelblaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkalien dunkelroth wird. Salpetersaures Silberoxyd wird beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak reducirt. Die Säure schmilzt bei 199° C. (uncorrigirt). Trocken destillirt giebt sie ein schon im Halse der Retorte erstarrendes Oel, welches alle Eigenschaften des Brenzcatechins besitzt. Charakteristisch für die Salze der Protocatechusäure ist die schön violette Färbung, die ihre Lösungen durch Eisenoxydulsalze annehmen.

In den Mutterlaugen der Protocatechusäure findet sich eine zweite Säure, deren Formel noch nicht genau ermittelt ist und entweder $C^{18}H^{10}O^6$ oder $C^{24}H^{14}O^8$ oder $C^{30}H^{18}O^{10}$ sein mag (gefunden C = 64,89 und 64,62, H = 6,37 und 6,40). Sie erscheint als weisses Mehl, welches unter dem Mikroskop kaum Spuren von Krystallisation zeigt. Das auffallendste Verhalten zeigt sie gegen Alkalien. Selbst die geringsten Spuren derselben geben in wässeriger Lösung damit vermischt und der Luft ausgesetzt eine prächtig smaragdgrüne Färbung, die bald sehr intensiv wird. Ihre wässerige Lösung giebt mit Fe^2Cl^3 eine olivengrüne, auf Zusatz von Sodalösung schön violett werdende Färbung. Sie reducirt AgO,NO^5 beim Erwärmen, und auf H^3Nzusatz schon in der Kälte. Mit der Trommer'schen Kupferlösung erhitzt scheidet sie Kupferoxydul aus. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der wässerigen Lösung einen weissen, beim Erhitzen grünlich werdenden Niederschlag, löslich in Essigsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure mit röthlicher Farbe, die beim Stehen grünlich und beim Erwärmen gelbgrün wird. Auf Zusatz von Braunstein färbt sie sich in der Kälte olivengrün, in der Wärme schmutzigroth.

Das Guajacharz giebt beim Schmelzen mit Kali-

hydrat die beiden beschriebenen Säuren; aus Guajacharzsäure erhält man nur die Protocatechusäure. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. XLIX. Bd. I. H. II. Abth. S. 105—111.*) *H. Ludwig.*

Zersetzung des Tyrosins durch schmelzendes Kalihydrat und Bildung von Paraoxybenzoësäure.

L. Barth erhielt beim Schmelzen von Tyrosin mit KO, HO als Zersetzungsproducte Ammoniak, Essigsäure und Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6 + 2\,HO$. Die Zersetzungsgleichung für das Tyrosin ist hierbei folgende:

$$C^{18}H^{11}NO^6 + 2\,HO + 2\,O = H^3N + C^4H^4O^4 + C^{14}H^6O^6.$$

Stellt man die Piria'sche, von Städeler modificirte Tyrosinreaction mit Paraoxybenzoësäure an, so erhält man eine dunkelrothe Farbenerscheinung.

Die violette Farbenreaction der sulfotyrosinsauren Salze mit Eisenoxydlösungen ist auf Rechnung der Paraoxybenzoësäure zu setzen.

Das Tyrosin lässt sich als ein Derivat der Amidoparaoxybenzoësäure $C^{14}H^5(H^2N)O^6$ betrachten, nämlich als $C^{14}H^5(C^4H^5, HN)O^6$, d. h. als Aethylamidoparaoxybenzoësäure.

Die Paraoxybenzoësäure bildet sich auch noch

2) aus Anissäure $C^{16}H^8O^6$ nach Saytzeff:

$$C^{16}H^8O^6 + HJ = C^2H^3J + C^{14}H^6O^6.$$

3) aus Paramidobenzoësäure $C^{14}H^5(H^2N)O^4$ nach Fischer:

$$2\,(C^{14}H^5(H^2N)O^4) + 2\,NO^3 = 2\,HO + 4\,N + 2\,C^{14}H^6O^6.$$

4) aus Paracumarsäure $C^{18}H^8O^6$ nach Hlasiwetz und Malin und

5) aus Carthamin $C^{28}H^{16}O^{14}$ nach Malin:

$$C^{28}H^{16}O^{14} + 2\,O = 4\,HO + 2\,(C^{14}H^6O^6).$$

6) aus Aloë nach Hlasiwetz; vielleicht nach der Gleichung:

$C^{30}H^{16}O^4$ (Aloëresinsäure) $+ 2\,O = C^{14}H^8O^4$ (Orcin) $+ C^2O^4 + 2\,HO + C^{14}H^6O^6$ (Paraoxybenzoësäure);

7) aus Benzoëharz und 8) aus Drachenblut, nach Hlasiwetz und Barth.

(*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. LII. Bd. I. Hft. Jahrg. 1865. Juni. II. Abth. S. 162—169.*) *H. Ludwig.*

III. Literatur und Kritik.

Das pharmakologische Institut der Wiener Universität. Aus Anlass der 500jährigen Jubelfeier dieser Universität beschrieben von Med. Dr. Karl Schroff, Professor der allgemeinen Pathologie, Pharmakognosie und Pharmakologie, Vorstand dieses Instituts. Wien, Braumüller. 1865. X u. 172 S. in Octav.

Die allgemeine Verehrung, welche der Nestor der deutschen Pharmakologie unter den Berufsgenossen geniesst, die anerkannt trefflichen Leistungen, die auf das Experiment gegründet und über alle Zweige der Disciplin ausgedehnt, den Namen Schroff zu einem der bekanntesten gemacht haben, machen es uns zur Pflicht, auch der vorliegenden Schrift Erwähnung zu thun, wenn auch der Titel schon darauf hinweist, dass es eine Gelegenheitsschrift sei, an welche wir nicht diejenigen Anforderungen zu stellen berechtigt sind, wie an eine aus innerem Antriebe entstandene Arbeit. Wir zweifeln indessen nicht, dass auch diese neue Gabe Schroff's seinen vielen Verehrern eine willkommene sein wird, indem sie darlegt, wie ausser dem seltenen Streben, welches seine eminenten Leistungen für die Wissenschaft bekundet, auch noch ein anderes, wohl zu beherzigendes ihn zur Thätigkeit antrieb: das Streben für seine Schüler und für die Universität, an welcher er zu wirken berufen ist. Das pharmakologische Institut der Universität Wien, welches zur Zeit der Jubiläumsfeier 6458 Nummern (1570 Pflanzen des Herbarium pharmaceuticum, 3181 Droguen des Pflanzenreiches, 310 Droguen des Thierreiches, 194 Körper des Mineralreiches und 1203 chemische und pharmaceutische Präparate) umfasste, ist lediglich seine Schöpfung. Als Schroff im Jahre 1849 seine Professur antrat, bestand eine solche nicht, und die Studirenden, denen es Ernst war, die Arzneimittel ex fundamento kennen zu lernen, waren auf den Unterricht des Privatdocenten Dr. Kainsbauer, der im Besitze einer reichhaltigen Droguensammlung war, angewiesen. Durch Ankauf der pharmakognostischen Sammlung des verstorbenen Professors Dr. Th. Martius in Erlangen (1854) gelang es Schroff, den Grundstein für die jetzt in so reichlicher Blüthe stehende Sammlung zu legen, zu deren Mehrung besonders alljährliche von Schroff unternommene Ferienreisen wesentlich beitrugen, welche ihn ja auch vor einigen Jahren über unsere, leider auch noch einer öffentlichen pharmakognostischen Sammlung entbehrende Universität führten. Sehr werthvolle Sachen, z. B. eine grosse Reihe chilenischer Heilmittel (S. 125), deren Mutterpflanzen Schroff zum grössten Theile ermittelte, und eine Anzahl aus China stammender Medicamente, worunter ein sog. *Agnus scythicus*, lieferte ausserdem die bekannte Novara-Expedition; auch müssen verschiedene Heilmittel aus den oberen Nilländern, vom Missionar

Knoblechner herrührend, hervorgehoben werden. Es legt übrigens der jetzige Flor der Wiener Sammlung ein beredtes Zeugniss sowohl für den Eifer und die Umsicht des Mannes ab, der ihr Schöpfer war, als auch dafür, dass man mit solchem Eifer und solcher Umsicht auch bei beschränkten Mitteln Grosses zu leisten im Stand ist; die Mittel des pharmakologischen Instituts waren und sind geradezu unglaublich klein, mit einer Dotation von jährlich 150 Gulden C.-M. hat Schroff dasselbe zu der jetzigen Höhe bringen können und müssen!

Es ist gewiss ein beherzigenswerthes Wort, das Schroff S. VIII ausspricht, doppelt beherzigenswerth, weil es von ihm stammt: „Es verräth einen hohen Grad geistiger Engherzigkeit, wenn man in einem grossartigen Geiste angelegte pharmakognostische Sammlungen für einen überflüssigen Luxus hält. Gerade in unsern Tagen der Ueberstürzung, wo die Aerzte in rastloser Hast jedes neu auftauchende Heilmittel freudig begrüssen, liegt in ihnen der allein sicher führende Compass. Wie oft erscheint da, was sich als ganz neu hinstellt, als veraltet und der Vergessenheit längst anheimgefallen; in unserer geschichtscheuen Zeit geschieht das um so leichter. In der Pharmakologie ist es nicht anders, als auf jedem andern Gebiete des Wissens. Eine Wahrheit, eine richtig aufgefasste Thatsache, wenn sie auch noch so isolirt dastehen, gehen nie verloren; früher oder später finden sich die Mittelglieder, welche sie an andere bekannte anreihen, wodurch das Gebiet des Wissens an In- und Extensität gewinnt. — — Ich will hier ganz absehen von der culturhistorischen Bedeutung, welche derlei Sammlungen in ausgezeichneter Weise besitzen. Dem Pharmakologen muss daher eine reichhaltige pharmakognostische Sammlung zu Gebote stehen, soll er nicht in seinen Forschungen gar bald auf unliebsame Hindernisse stossen."

In welcher Weise aber eine solche Sammlung die Bestrebungen des Pharmakologen fördern kann, dafür finden wir in Schroff ein leuchtendes Beispiel. Ihm hat die Sammlung, wie er in der Einleitung selbst sagt, das Material und den Anstoss zu jener grossen Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten gegeben, welche, zum Theil in verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht, zum Theil niedergelegt in dem Handbuche der Pharmakologie, das ja zu den besten der Neuzeit gehört, stets neue und neue Thatsachen im Gebiete der Doctrin zu Tage förderten. Nicht ihm allein, sondern auch verschiedenen seiner Schüler bot das pharmakologische Institut Gelegenheit zu Arbeiten von Bedeutung, unter welchen Schroff selbst (S. IX) die auf den Puls und die Temperatur bezüglichen von Lichtenfels und Fröhlich hervorhebt. Auch die verschiedenen toxikologischen Arbeiten von Professor Kurzak sind in jener Anstalt ausgeführt worden. Den vielen Freunden und Verehrern unsers pharmakologischen Matadors ist es gewiss eine erfreuliche Zugabe, bei den einzelnen Stoffen, die Schroff zu wissenschaftlichen Untersuchungen veranlassten, die Aufsätze, in welchen diese niedergelegt wurden, genannt zu sehen; wir erhalten so einen Ueberblick der hier und da zerstreuten Arbeiten, welche ihr Verfasser so pietätvoll als „Eigenthum des Instituts" bezeichnet, das ja ohne ihn nie zu der heutigen Blüthe gelangt wäre.

Der Inhalt des Buches ist in der Weise disponirt, dass nach einer historischen Einleitung (S. I—X) zunächst das Herbarium pharmaceuticum (S. 3—54), dann die pharmakognostischen Sammlungen nach den drei Naturreichen (Pflanzenreich S. 54—136, Thier-

reich S. 137—145, Mineralreich S. 146—150), hierauf die chemischen und pharmaceutischen Präparate (S. 151—163), endlich ein Anhang folgt, in welchem (S. 165—169) nachträglich eingelangte Droguen, darunter mehrere persische, von Dr. Polak erhaltene, ferner (S. 170—173) Instrumente und Apparate, so wie Bilderwerke und Bücher, welche dem Institute angehören, aufgezählt werden. Es mag vielleicht Manchem der Inhalt des Ganzen, mit Ausnahme der Einleitung, als trockne Indices erscheinen; für den Berufsgenossen sind sie das nicht, ihm athmet jede Zeile Leben, ihm weckt jeder Name Erinnerungen. Für diesen kleinen Kreis ist übrigens Schroff's Jubiläumsarbeit wohl vorzugsweise bestimmt, nicht für den grösseren Kreis der Aerzte, denen es vielleicht genügend erscheinen möchte, die Hauptsachen, Raritäten u. s. w. specificirt zu sehen. Ref. möchte in dem Cataloge der Droguen kaum etwas vermissen, dagegen glaubt er, dass im Herbarium füglich mancher Raum hätte gespart werden können, indem es doch Niemandem ausserhalb des Instituts von Interesse sein kann, ob dasselbe *Colchicum autumnale* von Neuwaldegg, von der Sophienalpe u. s. w. u. s. w., *Gladiolus communis* von Neu-Waldorf in Ungarn oder von Moosbrunn, *Juniperus communis* in Uebergängen zu *J. nana* u. s. w. besitzt; hier hätten etwaige Raritäten hervorgehoben und das Uebrige nur ziffermässig angegeben werden können. Uebrigens pflegt man ja bei Gelegenheitsschriften keinen Raum zu sparen und es handelt sich ja hier um eine Gelegenheitsschrift, ein Umstand, der unserer Ausstellung einigermassen die Spitze abbricht; indessen ist es doch geradezu Raumverschwendung, wenn z. B. *Lactuca scariola* fünf, *Mentha sylvestris* vier, *Origanum hirtum* drei Zeilen in Anspruch nimmt.

Aus dem Anhange (S. 165) ersehen wir, dass auch Schroff, wie viele andere Pharmakologen, an die Existenz einer *Rhynchosia excavata Schmidt*, welche ein berühmtes chinesisches Emmenagogum *Tsa-tsin* liefere, glaubt; die in vielen Blättern, politischen und unpolitischen, gebrachten Notizen über die Wirksamkeit des Mittels sind alle auf eine nicht eben wohlberüchtigte Persönlichkeit, den Dr. Schöpfer (!), zurückzuführen, der auch den Debit des namentlich „in Verbindung mit Chamillenthee" laut Annonce gegen Menstrualkolik „spätestens binnen 3 Tagen" helfenden Mittels in Händen hat, und ausserdem ein oder zwei, mit fürchterlich klingenden chinesischen Namen gezierte Antiepileptica, deren eines sicher nicht aus China kommt, sondern in Deutschland aus *Rad. Artemisiae* und *Curcuma* fabricirt wird, verkauft. Die ganze Geschichte vom Apotheker Schmidt und der romantische Diebstahl der Rhynchosia-Schote ist zweifelsohne im Hirne eines Mannes entstanden, der lange für Basse in Quedlinburg gearbeitet, und die minutiöse Zerkleinerung der fraglichen Tsa-tsin-Blätter, augenscheinlich absichtlich zur Erschwerung der Untersuchung gemacht, in Verbindung mit dem Rufe des Verkäufers, hätte die Pharmakologen und Pharmakognosten davor bewahren sollen, solche Schwindelwaare in ihre Sammlungen aufzunehmen.

Theodor Husemann.

Anleitung zur Kenntniss der natürlichen Familien der Phanerogamen. Ein Leitfaden zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Studium der speciellen Botanik von Dr. Johann Anton Schmidt. Stuttgart, in der Schweizerbarth'schen Verlagshandlung und Buchdruckerei. 1865.

Dieser Leitfaden enthält vorzugsweise in möglichst gedrängter Kürze die wichtigsten Verhältnisse der phanerogamischen Pflanzenfamilien, so weit sie für das allgemeine Studium in Deutschland Berücksichtigung finden können. Die aussereuropäischen Familien, welche kein oder nur selten ein Material für die Untersuchung abgeben, sind ganz unberücksichtigt geblieben oder nur kurz angedeutet.

Im Eingange V bis XVIII finden wir zuerst eine tabellarische Uebersicht der in dem Buche abgehandelten Familien mit ihrem Hauptcharakter, die wichtigsten Merkmale in kurzen und scharf begrenzten Umrissen beschrieben, ähnlich wie es in den Werken von Lindley über die natürlichen Pflanzenfamilien geschehen ist, vorgeführt. Z. B.

I. Angiospermae. A. Dicotyledones. Ranunculaceae. Kelch 3—5 blätterig; Blumenkrone regel- oder unregelmässig; Staubgefässe zahlreich, selten 5—10; Pistille zahlreich, seltener 3—5 oder nur 1. Kräuter oder Schlingsträucher ohne Nebenblätter.

Cupuliferae. Staubgefässblth. in Kätzchen; Pistillblüthenstände kreiselförmig; Staubgefässe 8—12 mit unzertheilten Antheren: Fruchtknoten vom Perigon gekrönt, 3—6 fächerig, mehreiig; Nüsse einfächerig, einsamig, einzeln oder mehrere von einer Becherhülle umgeben. Blüthen monoecisch. Bäume mit wechselnden, meist einfachen Blättern und hinfälligen Nebenblättern.

B. Monocotyledones. Scitamineae. Perigon unregelmässig: Staubgefässe frei, 1—6; Fruchtknoten 3fächerig; Samenträger achselständig. Aromatische Landpflanzen.

II. Gymnospermae. Die Familien der *Coniferae* und *Cycadeae.*

Darnach folgen die Erklärungen der wichtigsten Kunstausdrücke, die in dem Werke vorkommenden Abkürzungen und Zeichen u. s. w.

Der Haupttheil des Werkes beginnt pag. 1 bis 337 mit den ausführlichen Beschreibungen der in dem Buche enthaltenen Familien. Z. B.

Phanerogamae L. Spermatophyta Willk. Anthophyta Al. Br. Pflanzen mit Blüthen, welche die wesentlichen Organe, die zur Fortpflanzung bestimmten Staubblätter (*Stamina*) und Fruchtblätter (*Carpophylla*) besitzen etc.

Angiospermae Brong. Bedecksamige Pflanzen.

A. Dicotyledones Juss. Die Gefässbündel der Stämme oder Stengel sind kreisförmig geordnet etc. Bei den Familien der Berberideen, Nymphaeaceen, Papaveraceen, Amaranthaceen, Phytolaccen, Nyctagineen, Piperaceen kommen als Anomalien auch zerstreute Gefässbündel, wie bei den Monocotyledonen, vor. Die Dicotyledonen keimen bekanntlich mit 2 gegenständigen Keimblättern; Ausnahme davon machen die mit einer Knollenwurzel versehenen Arten, wie *Ranunculus Ficaria*, die *Corydalis-* und *Cyclamen*-Arten, *Carum Bulbocastanum*, *Bunium creticum* etc. entwickeln sich nur

mit einem Keimblatt; die *Cuscuta*- und *Orobanche*-Arten, wie auch *Monotropa*, als Schmarotzerpflanzen, keimen ohne Keimblatt.

Bei den Beschreibungen der Familien sind angegeben: die wichtigste Literatur, die Diagnose, die wesentlichen Anomalien, der allgemeine Charakter, die geographische Verbreitung der Pflanzenarten; dann die bemerkenswerthen Gattungen und Arten, meistens nur dem Namen nach vorgeführt, aber mit lehrreichen und meist interessanten Anmerkungen versehen. Z. B. pag. 22:

Resedaceae De Cand. Theor. edit. I. pag. 214.

Literatur. J. Müller, Monographie de la famille des Reséda cées. Zürich 1857. — Buchanan, Beiträge zur Morphologie der Reseda. (Botan. Ztg. 1853. No. 20—21.)

Diagnose. Unregelmässig blühende, polypetale Dicotyledonen, mit einseitig entwickeltem, drüsigen und scheibenartigen Blüthenboden, aus welchem die meistens dodecandrischen Staubgefässe entspringen, mit an der Spitze offenen, einfächerigen Fruchtknoten; 3—5 Narben, wandständigen Samenträgern, kapselartigen Früchten und eiweisslosem Samen mit gekrümmtem Keime.

Anomalien. *Achrademus DC.* (Nordamerika) ist apetal und hat beerenartige Früchte. *Oligomeris Camb.* (*Cap.*) fehlt in der Blüthe die drüsige Scheibe.

Allgemeiner Charakter. Einjährige oder ausdauernde Kräuter, zuweilen auch etwas strauchartig. Blätter wechselnd, bald einfach oder bald fiedertheilig zerschnitten, mit drüsenartigen, nebenblattähnlichen Anhängseln, die jedoch zuweilen verkümmern. Blüthen in Trauben oder Aehren, sehr unregelmässig. Kelch 4—7theilig, bleibend. Blumenblätter meist 5, sehr ungleich, einige schmal lineal, andere grösser, mit schuppenartig verbreitetem Nagel und 3—7spaltiger oder fein zerschlitzter Platte. Die Unregelmässigkeit der Blüthe wird besonders durch die schiefe, einseitige Entwickelung des Blüthenbodens bedingt. Fruchtknoten frei, einfächerig, aus 3—5 Fruchtblättern gebildet, auf dem Scheitel nicht vollständig geschlossen. Narben meistens 3—5; Samenknospen wandständig (Campylotrop). Samen nierenförmig, eiweisslos.

Anmerkungen. Die Resedaarten zeigen nicht selten verschiedenartige Missbildungen, insbesondere finden sich bei *Reseda luteola L.* häufig wiederholt sprossende Blüthen, auch abnorme Verlängerung des Blüthenbodens, vermöge welcher der Fruchtknoten ganz nach dem Typus der Capparideen langgestielt aus der Blüthe hervorragt. Eine solche Durchwachsung der Blüthe findet sich auch bei *Reseda alba L.*, *R. odorata L.* und *R. Phyteuma L.* Lehrreiche Antholysen und Umwandlungsformen beobachtete man bei den Samenknospen der *Reseda alba L.*, welche alle Stufen der Zweigbildung mit Andeutung einer Blüthenbildung zeigten. Wigand (Teratol. 59).

Geographische Verbreitung. Die Resedaceen sind besonders einheimisch in der Mittelmeerregion von Europa und Afrika. Einige Arten treten in Californien und andere in Asien auf.

Bemerkenswerthe Arten. *Reseda odorata L.* ☉ (Egypten), bekannt durch ihren Wohlgeruch als Zierpflanze. *R. luteola L.* ☉♂: der sogen. „Wau" liefert eine gelbe Farbe. *R. crystallina Webb.* ♂ (Canarische Inseln); die Fruchtknoten sind mit weissen Warzen besetzt. *R. alba L.* ☉ Zierpflanze. *Astrocarpus sesamoides DC.* ♃ (Südeuropa); Früchte 5zählig und sternförmig ausgebreitet u. s. w.

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℳ	₰
	3. Kreis Bonn.		
	Von den Herren:		
1	Wrede, Kreisdir., Ap. in Bonn	4	—
2	Beckhaus, Ap. das.	4	—
3	Dr. Bender, Ap. in Coblenz	4	—
4	Claren, Ap. in Zülpich	4	—
5	Dewies, Ap. in Ründeroth	4	—
6	Dietz, Ap. in Neuwied	4	—
7	Happ, Ap. in Meyen	4	—
8	Kleitsch, Ap. in Bonn	4	—
9	Nienhaus, Chemiker in Coblenz	4	—
10	Dr. Schaper, Med.-Rath das.	4	—
11	Schliwa, Ap. das.	4	—
12	Staud, Ap. in Ahrweiler	4	—
13	Thraen, Ap. in Neuwied	4	—
14	Wachendorf, Ap. in Bonn	4	—
	Summa	56	—
	4. Kreis Crefeld.		
	Von den Herren:		
1	Richter, Kreisdir., Ap. in Crefeld	4	—
2	Becker, Ap. in Hüls	4	—
3	Diepenbrock, Ap. in Rheinberg	4	—
4	van Gartzen, Ap. in Uerdingen	4	—
5	Kalker, Ap. in Willich	4	—
6	Kobbé, Ap. in Crefeld	4	—
7	Kreitz, Ap. das.	4	—
8	Dr. Kühze, Ap. das.	4	—
9	Leucken, Ap. in Süchteln	4	—
10	Rodering, Ap. in Kempen	4	—
11	v. d. Trappen, Ap. in Mörs	4	—
	Summa	44	—
	5. Kreis Duisburg-Essen.		
	Von den Herren:		
1	Bellingrodt, Kreisdir., Ap. in Oberhausen	4	—
2	Baum, Ap. in Borbeck	4	—
3	Biegmann, Ap. in Duisburg	4	—
4	Elfferding, Ap. in Dinslaken	4	—
5	Grevel, Ap. in Steele	4	—
6	Hofius, Ap. in Werden	4	—
7	Klönne, Ap. in Mülheim a. d. Ruhr	4	—
8	Korte, Ap. in Essen	4	—
9	Mellinghoff, Ap. in Mühlheim	4	—
10	Overhamm, Ap. in Werden	4	—
11	Pickhardt, Ap. in Mühlheim.	4	—
12	Dr. Rebling, Ap. in Essen	4	—
13	Sabel, Ap. das.	4	—
14	Schnabel, Ap. das.	4	—
	Summa	56	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	6. Kreis Düsseldorf.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Schlienkamp, Director, Ap. in Düsseldorf .	4	—
2	Dr. Bausch, Kreisdir., Ap. das.	4	—
3	vom Berg, Ap. in Hilden	4	—
4	Buchholz, Ap. in Düsseldorf	4	—
5	Cönen, Ap. in Viersen	4	—
6	Delhongue, Ap. in Dormagen	4	—
7	Feldhaus, Ap. in Neuss	4	—
8	Füller, Ap. in Kaiserswerth	4	—
9	Jansen, Ap. in Jüchen	4	—
10	Kerckhoff, Ap. in Wewelinghoven	4	—
11	Riedel, Ap. in Rheydt	4	—
12	Ruer, Ap. in Düsseldorf	4	—
13	Scholl's Wwe. in Ratingen	4	—
14	Wetter, Ap. in Düsseldorf	4	—
	Summa .	56	—
	7. Kreis Elberfeld.		
	Von den Herren:		
1	Blank, Kreisdir., Ap. in Elberfeld	4	—
2	Cobet, Ap. in Schwelm	4	—
3	Dörr, Ap. in Wulfrath	4	—
4	Gustke, Ap. in Opladen	4	—
5	Lehmann, Rentier in Bonn	4	—
6	Neumann, Ap. in Unter-Barmen	4	—
7	Neunerdt, Ap. in Mettmann	4	—
8	Paltzow, Ap. in Solingen	4	—
9	Schreiber, Ap. in Wald	4	—
10	Schwickerath, Ap. in Solingen	4	—
11	Struck, Ap. in Elberfeld	4	—
12	Winkler, Ap. in Bourscheid	4	—
	Summa .	48	—
	8. Kreis Emmerich.		
	Von den Herren:		
1	van Geldern, Kreisdir., Ap. in Cleve	4	—
2	Fritsch, Ap. in Uedem	4	—
3	Hartleb, Ap. in Issum	4	—
4	Hortmann, Ap. in Elten	4	—
5	Maxein, Ap. in Cleve	—	—
6	Neunert, Ap. in Xanten	4	—
7	Otto, Ap. in Cranenburg	4	—
8	Schuymer, Ap. in Amsterdam	4	—
	Summa .	28	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	9. Kreis Schwelm.		
	Von den Herren:		
1	Demminghoff, Kreisdir., Ap. in Schwelm . . .	4	–
2	Augustin, Ap. in Remscheid	4	–
3	Kühze, Ap. in Geselsberg	4	–
4	E. Kühtze, Ap. in Lennep	4	–
5	Lampe, Ap. in Wermelskirchen	4	–
6	Leverkus, Fabrikant in Mühlheim	4	–
7	Lüdorff, Ap. in Lüttringhausen	4	–
8	Schmidt, Ap. in Vörde	4	–
9	Schneider, Ap. in Kronenberg	4	–
10	Schwarz, Ap. in Rade	4	–
	Summa .	40	–
	10. Kreis-Trier.		
	Von den Herren:		
1	Wurringen, Kreisdir., Ap. in Trier	4	–
2	Emans, Ap. das.	4	–
3	Ingenlath, Ap. in Merzig	4	–
4	Linn, Ap. in Hermeskiel	4	–
5	Schäfer, Ap. in Trier	4	–
6	Schmelzer, Ap. das.	4	–
7	Schröder, Ap. in Wittlich	4	–
8	Veling, Ap. in Hillesheim	4	–
	Summa .	32	–
	11. Kreis St. Wendel.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Riegel, Kreisdir., Ap. in St. Wendel . . .	4	–
2	Becking, Ap. in Saarlouis	4	–
3	H. Dörr, Ap. in Idar	4	–
4	L. Dörr, Ap. in Oberstein	4	–
5	Foertsch, Ap. in St. Johann	4	–
6	Girshausen, Ap. in Neuenkirchen	4	–
7	Gleimann, Ap. in Birkenfeld	4	–
8	Kiefer, Ap. in Saarbrücken	4	–
9	Koch, Ap. das.	4	–
10	Polstorf, Ap. in Kreuznach	4	–
11	Retienne, Ap. in Lebach	4	–
12	Roth, Ap. in Heerstein	4	–
13	Roth, Ap. in Ottweiler	4	–
14	Strassburger, Ap. in Saarlouis	4	–
15	Wandesleben, Ap. in Sobernheim	4	–
	Summa .	60	–

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	12. Kreis Wesel.	4	—
	Von den Herren:	4	—
1	Maubach, Kreisdir., Ap. in Wesel	4	—
2	v. Gimborn, Ap. in Emmerich	4	—
3	Gripekoven, Ap. in Rees	4	—
4	Koch, Ap. in Isselburg	4	—
5	Müller, Ap. in Wesel	4	—
6	Rauch, Ap. in Emmerich	4	—
7	Schmithals, Ap. in Büderich	4	—
	Summa .	28	—
	II. Bezirksdirectorium Westphalen.		
	1. Kreis Ruhr.		
	Von den Herren:		
1	Bädecker, Kreisdir., Ap. in Witten	4	—
2	Dr. v. d. Marck, Bezirksdir., Ap. in Hamm . .	4	—
3	Bösenhagen, Ap. in Menden	4	—
4	Deuss, Ap. in Lüdenscheid	4	—
5	Dieckerhof, Ap. in Dortmund	4	—
6	Feldhaus, Ap. in Altena	4	—
7	Flügel, Ap. in Bochum	4	—
8	Funke, Ap. in Hagen	4	—
9	Gerhardi, Ap. in Halver	4	—
10	Gödecke, Ap. in Langendreer	4	—
11	Happe, Ap. in Limburg	4	—
12	Henke, Ap. in Unna	4	—
13	Hermanni, Ap. in Brekerfeld	4	—
14	Kannegiesser, Ap. in Herdecke	4	—
15	Liebeau, Ap. in Hörde	4	—
16	Overhoff, Ap. in Iserlohn	4	—
17	Redeker, Ap. in Hamm	4	—
18	Schemmann, Ap. in Hagen	4	—
19	Schmitz, Ap. in Letmathe	4	—
20	Schmitz, Ap. in Wattenscheid	4	—
21	Schramm, Ap. in Gelsenkirchen	4	—
22	Schulze, Ap. in Hemmerde	4	—
23	Tripp, Ap. in Camen	4	—
24	Thummius, Ap. in Lünen	4	—
25	Vielhaber, Ap. in Bochum	4	—
26	Weeren, Ap. in Hattingen	4	—
27	Wigginghaus, Ap. in Schwerte	4	—
28	Walter, Ap. in Meinertshagen	4	—
29	Welter, Ap. in Iserlohn	4	—
	=	116	—
	Für 2 Expl. der pharm. Zeitung ab .	1	18
	Summa .	114	12

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	₰
	2. Kreis Herford.		
	Von den Herren:		
1	Dr. O. Aschoff, Kreisdir., Ap. in Herford . .	4	—
2	Dr. Aschoff, Ap. in Bielefeld	4	—
3	Baumann, Ap. in Versmold	4	—
4	Höpcker Aschoff, Ap. in Herford	4	—
5	Kronig, Ap. in Gütersloh	4	—
6	Reubert, Ap. in Halle	4	—
7	Röttscher, Ap. in Wiedenbrück	4	—
8	Dr. Schreiber, Ap. in Bielefeld	4	—
9	Smit, Ap. in Engen	4	—
10	Sonneborn, Ap. in Spenge	4	—
11	Steiff, Ap. in Rheda	4	—
12	Upmann, Ap. in Schildesche	4	—
13	Witter, Ap. in Werther	4	—
14	Ziegeler, Ap. in Bergholzhausen	4	—
	=	56	—
	Ab für 2 Quart. der pharm. Zeitung .	—	12
	Summa .	55	18
	3. Kreis Lippe.		
	Von den Herren:		
1	Overbeck, Director, Med.-Rath in Lemgo . . .	4	—
2	Dr. Overbeck, Kreisdir., Ap. das.	4	—
3	Arcularius, Ap. in Horn	4	—
4	Becker, Ap. in Hohenhausen	4	—
5	Becker, Ap. in Varenholz	4	—
6	Beissenhirtz Erben in Lage	4	—
7	Brandes, Ap. in Salzuflen	4	—
8	Dieterichs, Ap. in Barntrup	4	—
9	Heynemann, Ap. in Lemgo	4	—
10	Hugi, Med.-Rath, Ap. in Pyrmont	4	—
11	Koch, Ap. in Blomberg	4	—
12	Melm, Ap. in Oerlinghausen	4	—
13	Quentin, Hof-Ap. in Detmold	4	—
14	Schöne, Ap. in Bösingfeld	4	—
15	Wachsmuth, Ap. in Schwalenberg	4	—
16	Wessel, Ap. in Detmold	4	—
	Summa .	64	—
	4. Kreis Lippstadt-Arnsberg.		
	Von den Herren:		
1	Christel, Kreisdir., Ap. in Lippstadt	4	—
2	Ehlert, Ap. in Winterberg	4	—
3	Evers, Admin. in Schmallenberg	4	—
4	Framm, Ap. in Medebach	4	—
5	Haase, Ap. in Erwitte	4	—
6	d'Hauterive, Ap. in Arnsberg	4	—
	Latus .	24	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	24	—
7	Hillenkamp, Ap. in Brilon	4	—
8	Hoynk, Ap. in Allendorf	4	—
9	Iskenius, Ap. in Stadtberge	4	—
10	Keil, Ap. in Arnsberg	4	—
11	Murdfield, Ap. in Hovestadt	4	—
12	Schneider, Ap. in Rüthen	4	—
13	Sydow, Ap. in Elspe	4	—
14	Tidden, Ap. in Lippstadt	4	—
15	Ullrich, Ap. in Beleke	4	—
16	Walter, Ap. in Soest	4	—
17	Wrede, Ap. in Meschede	4	—
	Summa .	68	—
	5. Kreis Minden.		
	Von den Herren:		
1	Wilken, Kreisdir., Ap. in Minden	4	—
2	Faber, Director, Ap. in Minden	4	—
3	Becker, Ap. das.	4	—
4	Biermann, Ap. in Bünde	4	—
5	Braun, Ap. in Hausberge	4	—
6	Doench, Ap. in Vlotho	4	—
7	Graf, Ap. in Sachsenhagen	4	—
8	Hartmann, Ap. in Oldendorf	4	—
9	Hellmar, Ap. in Petershagen	4	—
10	Dr. Höcker, Med.-Ass., Ap. in Bückeburg . .	4	—
11	König, Hof-Ap. das.	4	—
12	Lüdersen, Ap. in Bad Nenndorf	4	—
13	Ohly, Ap. in Lübbecke	4	—
14	Pape, Ap. in Obernkirchen	4	—
15	Rike, Ap. in Bad Oynhausen	4	—
16	Dr. Ströwer, Ap. in Rinteln	4	—
17	Venghaus, Ap. in Rhaden	4	—
	Summa .	68	—
	6. Kreis Münster.		
	Von den Herren:		
1	Wilms, Kreisdir., Med.-Ass., Ap. in Münster .	4	—
2	Albers, Ap. in Lengerich	4	—
3	Albers, Ap. in Ibbenbühren	4	—
4	Aulike, Ap. in Münster	4	—
5	Behmer, Ap. in Billerbeck	4	—
6	vom Berge, Ap. in Werne	4	—
7	Borgstette, Ap. in Tecklenburg	4	—
8	Bracht, Ap. in Haltern	4	—
9	Brefeld, Ap. in Telgte	4	—
10	Brinkmann, Ap. in Borken	4	—
11	Dudenhausen, Ap. in Recklinghausen	4	—
12	Engelsing, Ap. in Altenberge	4	—
	Latus .	48	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℔	sgr
	Transport .	48	—
13	Eylardi, Ap. in Harsewinkel	4	—
14	Feldhaus, Ap. in Horstmar	4	—
15	Hackebram, Ap. in Dülmen	4	—
16	Hencke, Ap. in Lüdinghausen	4	—
17	Homann, Ap. in Nottuln	4	—
18	Dr. Knaup, Ap. in Bocholt	4	—
19	Kölling, Ap. in Münster	4	—
20	König, Ap. in Sendenhorst	4	—
21	Krauthausen, Ap. in Coesfeld	4	—
22	Krauthausen, Ap. in Epe	4	—
23	Krauthausen, Ap. in Münster	4	—
24	Kühtze, Ap. in Burgsteinfurt	4	—
25	Murdfield, Ap. in Rheine	4	—
26	Nienhaus, Ap. in Stadtlohn	4	—
27	Nottebohm, Ap. in Warendorf	4	—
28	Oelrichs, Ap. in Münster	4	—
29	Ohm, Ap. in Drensteinfurt	4	—
30	Plassmann, Ap. in Ermsdetten	4	—
31	Richter, Ap. in Coesfeld	4	—
32	Fürst Salm-Horstmar zu Schloss Varlar . . .	4	—
33	Sauer, Ap. zu Waltrop	4	—
34	Sauermost, Ap. in Vreden	4	—
35	Schmidt, Ap. in Gemen	4	—
36	Schröter, Ap. in Steinfurt	4	—
37	Speith, Ap. in Oelde	4	—
38	Starting, Ap. in Rhede	4	—
39	Tosse, Ap. in Buer	4	—
40	Unkenbold, Ap. in Ahlen	4	—
41	Vahle, Ap. in Olfen	4	—
42	Weddige, Ap. in Borken	4	—
43	Wesener, Ap. in Dorsten	4	—
44	Wünneberg, Ap. in Warendorf	4	—
	Dr. Karsch, Prof., 1 Expl. Archiv	4	—
	Summa .	180	—

7. *Kreis Paderborn.*

	Von den Herren:		
1	Giese, Kreisdir., Ap. in Paderborn	4	—
2	Becker, Admin. daselbst	4	—
3	Brand, Ap. das.	4	—
4	Kohbe, Ap. in Höxter	4	—
5	Reiss, Ap. in Peckelsheim	4	—
6	Rolffs, Ap. in Lippspringe	4	—
7	Rotgeri, Ap. in Rietberg	4	—
8	Sonneborn, Ap. in Delbrück	4	—
9	Uffeln, Ap. in Warburg	4	—
10	Veltmann, Ap. in Driburg	4	—
	Für verkaufte Journale	5	—
	Summa .	45	—

No.	Vereins-Rechnung. Einnahme.	Beiträge. ℛ	sgr
	8. Kreis Siegen.		
	Von den Herren:		
1	Crevecoeur, Kreisdir., Ap. in Siegen	4	—
2	Cobet, Ap. in Laasphe	4	—
3	Göbel, Ap. in Allendorn	4	—
4	Göbel, Ap. in Altenbunden	4	—
5	Kubale, Ap. in Freudenberg	4	—
6	Kortenbach, Ap. in Burbach	4	—
7	Krämer, Ap. in Kirchen	4	—
8	Napp, Ap. in Crombach	4	—
9	Dr. Rittershausen, Ap. in Herborn	4	—
10	Wrede, Ap. in Siegen	4	—
	Summa .	40	—
	III. Bezirksdirectorium Hannover.		
	1. Kreis Hannover.		
	Von den Herren:		
1	Retschy, Bezirksdir., Berg-Comm., Ap. in Ilten	4	—
2	Stackmann, Kreisdir., Fabrikant in Lehrte . .	4	—
3	Angerstein, Commerzrath, Ap. in Hannover . .	4	—
4	Baumgart, Ap. in Rodewald	4	—
5	Begemann, Lehrer in Hannover	4	—
6	Bengen, Droguist das.	4	—
7	Brandé, Hof-Ap. das.	4	—
8	Capelle, Ap. in Springe	4	—
9	Erdmann, Ap. in Hannover	4	—
10	Friesland, Ap. in Linden	4	—
11	Guthe, Droguist in Hannover	4	—
12	Hildebrand, Berg-Commiss., Ap. das.	4	—
13	Jänecke, Ap. in Eldagsen	4	—
14	Redecker, Ap. in Neustadt	4	—
15	Rottmann, Berg-Comm., Ap. in Celle	4	—
16	Rump, Droguist in Hannover	4	—
17	Schulz, Ap. in Bissendorf	4	—
18	Dr. Sertürner, Ap. in Hameln	4	—
19	Stein, Ap. in Grohnde	4	—
20	Stromeyer, Berg-Comm., Ap. in Hannover . .	4	—
21	Stümcke, Ap. in Burgwedel	4	—
22	Teipel, Ap. in Winsen	4	—
23	Wackenroder, Ap. in Burgdorf	4	—
24	Wehrsen, Ap. in Hannover	4	—
	Für verkaufte Journale	1	—
	Summa .	97	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	ßr
	7. Kreis Osnabrück.		
	Von den Herren:		
1	Niemann, Kreisdir., Ap. in Neuenkirchen . .	4	—
2	Atenstedt, Ap. in Essen	4	—
3	v. d. Bussche-Hünefeld, Gutsbesitzer in Hünefeld	4	—
4	Ebermeyer, Ap. in Melle	4	—
5	Firnhaber, Ap. in Nordhorn	4	—
6	Götting, Ap. in Glandorf	4	—
7	Heinemann, Ap. in Iburg	4	—
8	Koke, Ap. in Dissen	4	—
9	Kemper, Ap. in Osnabrück	4	—
10	du Mesnil, Ap. das.	4	—
11	Meyer, Ap. das.	4	—
12	Neumann, Ap. in Lingen	4	—
13	Rump, Ap. in Fürstenau	4	—
14	Scheiber, Ap. in Melle	4	—
15	Sickmann, Ap. in Bramsche	4	—
16	Struck, Ap. in Buer	4	—
17	Weber, Ap. in Neuenhaus	4	—
	Summa .	68	—
	8. Kreis Ostfriesland.		
	Von den Herren:		
1	v. Senden, Kreisdir., Ap. in Emden	4	—
2	Antoni, Ap. in Weener	4	—
3	Börner, Ap. in Leer	4	—
4	Detmers, Ap. in Hage	4	—
5	Drost, Admin. in Collinghorst	4	—
6	Eylerts, Ap. in Esens	4	—
7	Freese, Ap. in Marienhafe	4	—
8	Holle, Ap. in Detern	4	—
9	Kittel, Ap. in Dornum	4	—
10	Kohl, Ap. in Emden	4	—
11	Krull, Prov. das.	3	—
12	Kümmel, Ap. in Weener	4	—
13	Mecke, Ap. in Norden	4	—
14	Mein, Ap. in Gödens	4	—
15	Matthäi, Ap. in Jemgum	4	—
16	Plagge, Ap. in Aurich	4	—
17	Rötering, Ap. in Papenburg	4	—
18	Sander, Ap. in Norden	4	—
19	Schemerus, Ap. das.	4	—
20	Schuirmann, Ap. in Timmel	4	—
21	Seppeler, Ap. in Leer	4	—
22	Schrage, Ap. in Pewsum	4	—
23	Timmermann, Ap. in Bonda	4	—
24	Tönniessen, Ap. in Papenburg	4	—
	Summa .	95	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℔	sgr
	9. Kreis Stade.		
	Von den Herren:		
1	Pentz, Kreisdir., Ap. in Lesum	4	—
2	Drewes, Fr. Wwe., Ap. in Zeven	4	—
3	Gelpke, Ap. in Lamstedt	4	—
4	Hasselbach, Ap. in Dorum	4	—
5	Kerstens, Ap. in Stade	4	—
6	Knoch, Ap. in Rönnebeck	4	—
7	Meyer, Ap. in Geestemünde	4	—
8	Müller, Ap. in Ottersberg	4	—
9	Oltermann, Ap. in Oberndorf	4	—
10	v. Pöllnitz, Ap. in Thedinghausen	4	—
11	Rasch, Ap. in Gnarrenburg	4	—
12	Rüpke, Ap. in Hagen	4	—
13	Ruge, Ap. in Neuhaus	4	—
14	Sarrazin, Ap. in Bederkesa	4	—
15	Stümcke, Ap. in Vegesack	4	—
16	Thaden, Ap. in Achim	4	—
17	Thun, Ap. in Visselhövede	4	—
18	Wuth, Ap. in Altenbruch	4	—
	Summa .	72	—
	IV. Bezirksdirectorium Braunschweig.		
	1. Kreis Braunschweig.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Gerhardt, Kreisdir., Ap. in Wolfenbüttel .	4	—
2	Dr. Herzog, Director, Ap. in Braunschweig . .	4	—
3	Braullecht, Ap. in Wendeburg	4	—
4	Buschmann, Droguist in Braunschweig . . .	4	—
5	Drude, Ap. in Greene	4	—
6	W. Drude, Ap. in Harzburg	4	—
7	Dünhaupt, Partic. in Wolfenbüttel	4	—
8	Grote, Ap. in Braunschweig	4	—
9	Heinemann, Ap. in Langelsheim	4	—
10	Kahlert, Droguist in Braunschweig	4	—
11	Kellner, Ap. in Stadtoldendorf	4	—
12	Koblank, Ap. in Ilsenburg	4	—
13	Kubel, Ap. in Eschershausen	4	—
14	Mackensen, Hof-Ap. in Braunschweig	4	—
15	Nehring, Ap. in Lehre	4	—
16	Ohme & Weitsch, Droguisten in Braunschweig	4	—
17	Pollstorf, Prof., Ap. in Holzminden	4	—
18	Tiemann, Ap. in Braunschweig	4	—
19	Völker, Ap. in Bodenburg	4	—
20	Weichsel, Ap. in Lichtenberg	4	—
	Summa .	80	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	ßr
	2. Kreis Blankenburg.		
	Von den Herren:		
1	Henking, Kreisdir., Ap. in Jerxheim	4	—
2	Bischoff, Ap. in Hasselfelde	4	—
3	Bodenstab, Ap. in Calvörde	4	—
4	Böwing, Ap. in Vorsfelde	4	—
5	Dannemann, Ap. in Fallersleben	4	—
6	Denstorf, Ap. in Schwanebeck	4	—
7	Haase, Ap. in Königslutter	4	—
8	Hampe, Ap. in Blankenburg	4	—
9	Lehrmann, Ap. in Schöningen	4	—
10	Lichtenstein, Ap. in Helmstädt	4	—
11	Martens, Ap. in Schöppenstedt	4	—
12	Reischel, Ap. in Hornburg	4	—
13	Schlottfeld, Ap. in Oschersleben	4	—
14	Schiller, Ap. in Pabstorf	4	—
15	Vibrans, Ap. in Hessen	4	—
	Summa .	60	—
	3. Kreis Goslar.		
	Von den Herren:		
1	Hirsch, Kreisdir., Ap. in Goslar	4	—
2	Borée, Ap. in Elbingerode	4	—
3	Bornträger, Ap. in Osterode	4	—
4	Braunholz, Ap. in Goslar	4	—
5	Helmkamp, Ap. in Grund	4	—
6	Hoyermann, Ap. in Hoheneggelsen	4	—
7	Meyer, Ap. in Gieboldehausen	4	—
8	Sievers, Ap. in Salzgitter	4	—
	Summa .	32	—
	V. Bezirksdirectorium Mecklenburg.		
	1. Kreis Rostock.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Witte, Bezirksdir., Ap. in Rostock . . .	4	—
2	Grimm, Kreisdir., Ap. das.	4	—
3	Bahlmann, Ap. in Schwan	4	—
4	Dr. Brunnengräber, Ap. in Rostock	4	—
5	Bulle, Ap. in Laage	4	—
6	Framm, Hof-Ap. in Dobberan	4	—
7	Framm, Ap. in Wismar	4	—
8	Dr. Kühl, Ap. in Rostock	4	—
9	Linck, Ap. das.	4	—
10	Nerger, Ap. in Tessin	4	—
11	Römer, Ap. in Warin	4	—
12	Schmidt, Ap. in Bützow	4	—
13	Schmidt, Ap. in Wismar	4	—
	Latus .	52	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	52	—
14	Schultze, Ap. in Bützow	4	—
15	Schumacher, Ap. in Marlow	4	—
16	Sievers, Ap. in Neu-Buckow	4	—
17	Stahr, Ap. in Gnoyen	4	—
18	Wettering, Ap. in Brüel	4	—
	Summa .	72	—
	2. Kreis Güstrow.		
	Von den Herren:		
1	Hollandt, Kreisdir., Ap. in Güstrow	4	—
2	Brun, Ap. das.	4	—
3	Eichbaum, Ap. in Goldberg	4	—
4	Grischow, Ap. in Criwitz	4	—
5	Krull, Ap. in Waren	4	—
6	Lüdemann, Ap. in Krakow	4	—
7	Müller, Ap. in Güstrow	4	—
8	Müller, Ap. in Malchow	4	—
9	Reinhard, Ap. in Neukahlen	4	—
10	Rotger, Ap. in Sternberg	4	—
11	Scheel, Ap. in Teterow	4	—
12	Schlosser, Ap. in Röbel	4	—
13	Schumacher, Ap. in Parchim	4	—
	=	52	—
	Für 1 Expl. Zeitung ab	—	24
	Summa .	51	6
	3. Kreis Schwerin.		
	Von den Herren:		
1	Sarnow, Kreisdir., Hof-Ap. in Schwerin . . .	4	—
2	Dietrichs, Ap. in Grevesmühlen	4	—
3	Engelhardt, Ap. in Boitzenburg	4	—
4	Dr. Fenkhausen, Ap. in Schwerin	4	—
5	Francke, Ap. das.	4	—
6	Gädeke, Ap. in Neustadt	4	—
7	Dr. Gädtke, Ap. in Dömitz	4	—
8	Kahl, Ap. in Hagenow	4	—
9	Ludwig, Ap. in Wittenburg	4	—
10	Sass, Ap. in Schönberg	4	—
11	Schumann, Ap. in Ludwigslust	4	—
12	Wasmuth, Ap. in Wittenburg	4	—
13	Windhorn, Ap. in Boitzenburg	4	—
14	Würger, Ap. in Klütz	4	—
	Dr. Litzmann, Ober-Med.-Rath in Gadebusch, für 1 Exempl. Archiv	2	15
	Summa .	58	15

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	₰
	4. Kreis Stavenhagen.		
	Von den Herren:		
1	Fischer, Kreisdir., Ap. in Friedland	4	—
2	v. Boltenstern, Ap. in Neubrandenburg . . .	4	—
3	Dantwitz, Ap. in Neustrelitz	4	—
4	Giessler, Ap. in Fürstenberg	4	—
5	Heyden, Ap. in Stargard	4	—
6	Dr. Scheven, Ap. in Malchin	4	—
7	Teussler, Ap. in Woldegk	4	—
8	Rieck, Ap. in Stavenhagen	4	—
	Summa .	32	—
	VI. Bezirksdirectorium Bernburg-Eisleben.		
	1. Kreis Bernburg.		
	Von den Herren:		
1	Brodkorb, Bezirksdir., Ap. in Halle	4	—
2	Dr. Bley, Med.-Rath, Oberdir., Ap. in Bernburg	4	—
3	G. Bley, Ap. das.	4	—
4	Cramer, Ap. in Cöthen	4	—
5	Edel, Ap. in Plötzkau	4	—
6	Feige, Ap. in Löbejün	4	—
7	Heise, Ap. in Cöthen	4	—
8	Hoffmann, Ap. in Bernburg	4	—
9	v. Lengerken, Hof-Ap. in Ballenstädt	4	—
10	Lüdecke, Ap. in Cönnern	4	—
11	Meyer, Ap. in Gernrode	4	—
12	Molter, Ap. in Nienburg	4	—
13	Morgenstern, Ap. in Bernburg	4	—
14	Niebuhr, Ap. in Suderode	4	—
15	Schilbach, in Gröbzig	4	—
16	Schild, Ap. in Güsten	4	—
17	Dr. Tuchen, Ap. in Stassfurt	4	—
18	Wagner, Med.-Assess. in Hoym	4	—
	Summa .	72	—
	2. Kreis Bobersberg.		
	Von den Herren:		
1	Knorr, Kreisdir., Ap. in Sommerfeld	4	—
2	Blase, Ap. in Gassen	4	—
3	Curtius, Ap. in Sorau	4	—
4	Euchler, Ap. in Pförten	4	—
5	Köhler, Ap. in Forst	4	—
6	Kühn, Ap. in Bobersberg	4	—
7	Ludwig, Hof-Ap. in Crossen	4	—
8	Nicolai, Ap. in Tribel	4	—
9	Thalheim, Ap. in Guben	4	—
	Peckolt, Ap. in Cantagallo	3	—
	Summa .	39	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	3. Kreis Dessau.		
	Von den Herren:		
1	Reissner, Med.-Ass., Kreisdir., Ap. in Dessau .	4	—
2	Dr. Geiss, Ap. in Aken	4	—
3	Kahleiss, Ap. in Badegart	4	—
4	Leidold, Ap. in Belzig	4	—
5	Meyer, Ap. in Dessau	4	—
6	Porse, Ap. in Roslau	3	20
7	Voley, Ap. in Bernburg	4	—
8	Herzogl. Medic. Bibliothek daselbst	4	—
	Summa .	31	20
	4. Kreis Eilenburg.		
	Von den Herren:		
1	Jonas, Kreisdir., Ap. in Eilenburg	4	—
2	Bredemann, Ap. in Pretsch	4	—
3	Dalitsch, Ap. in Landsberg	4	—
4	Freiberg, Ap. in Delitsch	4	—
5	Heinrich, Ap. in Prettin	4	—
6	Kahleyss, Ap. in Kemberg	4	—
7	Klettner, Ap. in Elsterwerda	4	—
8	Knibbe, Ap. in Torgau	4	—
9	Krause, Ap. in Schilda	4	—
10	Lichtenberg, Ap. in Mühlberg a. d. E. . . .	4	—
11	Pfotenhauer, Ap. in Delitzsch	4	—
12	Richter, Ap. in Wittenberg	4	—
13	Schröder, Ap. in Liebenwerda	4	—
14	Schröder, Ap. in Schmiedeberg	4	—
15	Violet, Ap. in Annaburg	4	—
16	Wietzer, Ap. in Torgau	4	—
	Summa .	64	—
	5. Kreis Eisleben.		
	Von den Herren:		
1	Giseke, Kreisdir., Ap. in Eisleben	4	—
2	Bernardi, Ap. in Mansfeld	4	—
3	Bley, Ap. in Aschersleben	4	—
4	Bonte, Ap. in Hettstädt	4	—
5	Dominik, Ap. in Rossla	4	—
6	Hässler, Ap. in Eisleben	4	—
7	Helmkampf, Ap. in Sandersleben	4	—
8	Hammer, Ap. in Gerbstädt	4	—
9	Krüger, Ap. in Aschersleben	4	—
10	Marschhausen, Ap. in Stolberg	4	—
11	Müller, Ap. in Sangershausen	4	—
12	Poppe, Ap. in Artern	4	—
13	Tegetmeyer, Ap. in Kelbra	4	—
	Summa .	52	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℔	sgr
	6. Kreis Halle.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Colberg, Kreisdir., Ap. in Halle	4	–
2	Dr. Francke, Ap. das.	4	–
3	Gressler, Fabrikant das.	4	–
4	Hahn, Assessor, Ap. in Merseburg	4	–
5	Hecker, Ap. in Nebra	4	–
6	Hornemann, Ap. in Halle	4	–
7	Neumann, Ap. in Querfurt	4	–
8	Schnabel, Ap. in Merseburg	4	–
9	Struve, Ap. in Schraplau	4	–
	Summa .	36	–
	7. Kreis Luckau.		
	Von den Herren:		
1	Schumann, Kreisdir., Ap. in Golssen	4	–
2	Jacob, Ap. in Luckau	4	–
3	Kiess, Ap. in Senftenberg	4	–
4	Klamroth, Ap. in Spremberg	4	–
5	Lutze, Ap. in Finsterwalde	4	–
6	Morgen, Ap. in Peitz	4	–
7	Dr. Rosenberg, Ap. in Ruhland	4	–
8	Weck, Ap. in Schlieben	4	–
	Summa .	32	–
	8. Kreis Naumburg.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Tuchen, Kreisdir., Ap. in Naumburg . .	4	–
2	Broche, Ap. das.	4	–
3	Gause, Ap. in Kösen	4	–
4	Gerlach, Ap. in Crossen	4	–
5	Gräf, Ap. in Weissenfels	4	–
6	Guichard, Ap. in Zeitz	4	–
7	Lindner, Ap. in Teubern	4	–
8	Lindner, Assessor, Ap. in Weissenfels	4	–
9	Pusch, Ap. in Lützen	4	–
10	Dr. Schröder, Ap. in Zeitz	4	–
11	Stutzbach, Ap. in Hohenmölsen	4	–
12	Trommsdorff, Assessor, Ap. in Cölleda . . .	4	–
13	Wimmel, Ap. in Kaina	4	–
	Summa .	52	–
	VII. Bezirksdirectorium Kurhessen.		
	1. Kreis Cassel.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Wild, Bezirksdir., Ober-Med.-Ass. in Cassel	4	–
2	Blass, Ap. in Felsberg	4	–
	Latus .	8	–

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	8	—
3	Braun, Ap. in Cassel	4	—
4	Brock, Ap. das.	4	—
5	Gläsner, Ap. das.	4	—
6	Hasselbach, Ap. in Fritzlar	4	—
7	Hilgenberg, Ap. in Treysa	4	—
8	Dr. Hübener, Ap. in Fulda	4	—
9	Leister, Ap. in Volkmarsen	4	—
10	Leister, Ap. in Wolfhagen	4	—
11	Lipp, Ap. in Cassel	4	—
12	Nagell, Hof-Ap. das.	4	—
13	Pfeffer, Ap. in Grebenstein	4	—
14	Sander, Ap. in Hof-Geismar	4	—
15	Seyd, Ap. in Charité	4	—
16	Seyd, Droguist in Cassel	4	—
17	Sievers, Ap. das.	4	—
18	Wagner, Ap. in Gross-Almerode	4	—
	=	72	—
	Für Zeitungen ab	—	24
	Summa .	71	6
	2. Kreis Corbach.		
	Von den Herren:		
1	Kümmell, Kreisdir., Ap. in Corbach	4	—
2	Bellinger, Ap. in Rhoden	4	—
3	Göllner, Ap. in Wildungen	4	—
4	Götte, Ap. in Mengeringhausen	4	—
5	Hassenkamp, Ap. in Frankenberg	4	—
6	Heinzerling, Ap. in Vöhl	4	—
7	Dr. Henke, Hof-Ap. in Arolsen	4	—
8	König, Ap. in Adorf	4	—
9	Sartorius, Ap. in Corbach	4	—
10	Schütz, Ap. in Waldungen	4	—
11	Waldschmidt, Ap. in Sachsenhausen . . .	4	—
12	Weidemann, Ap. in Jesberg	4	—
	Summa .	48	—
	3. Kreis Eschwege.		
	Von den Herren:		
1	Gumpert, Kreisdir., Ap. in Eschwege	4	—
2	Bender, Ap. in Spangenberg	4	—
3	Braun, Ap. in Eschwege	4	—
4	Frank, Ap. in Sontra	4	—
5	Israel, Ap. in Waldcappel	4	—
6	Schirmer, Ap. in Abterode	4	—
7	Sproengerts, Ap. in Rothenburg	4	—
8	Wagner, Ap. in Lichtenau	4	—
	Summa .	32	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℔	ßr
	4. Kreis Hanau.		
	Von den Herren:		
1	Beyer, Kreisdir., Med-Ass. in Hanau . . .	4	—
2	Cöster, Ap. in Neuhof	4	—
3	Dannenberg, Ap. in Fulda	4	—
4	Dörr, Ap. in Hanau	4	—
5	Geisse, Materialist in Fulda	4	—
6	Hörle, Ap. in Frankfurt a. M.	4	—
7	Hassenkamp, Ap. in Windecken	4	—
8	Kranz, Ap. in Nauheim	4	—
9	Dr. Mörschel, Hof-Ap. in Birstein	4	—
10	Rullmann, Hof-Ap. in Fulda	4	—
11	Sames, Ap. in Gelnhausen	4	—
12	Saul, Kaufmann in Frankfurt	4	—
13	Stamm, Ap. in Gelnhausen	4	—
14	Stamm, Ap. in Steinau	4	—
15	Weber, Ap. in Selbold	4	—
16	Wiskemann, Ap. in Meerholz	4	—
17	Wollweber, Ap. in Sachsenhausen	4	—
18	Zintgraff, Ap. in Schlüchtern	4	—
	Zwenger, Prof. in Marburg, 1 Expl. Archiv . .	3	—
	Wigand, Prof. das., 1 desgl.	3	—
	=	78	—
	$2^3/_4$ Expl. Zeitung ab .	2	6
	Summa .	75	24
	5. Kreis Hersfeld.		
	Von den Herren:		
1	Müller, Kreisdir., Ap. in Hersfeld	4	—
2	Brill, Ap. in Eiterfeld	4	—
3	Dr. Casselmann, Ap. in Homberg	4	—
4	Fischer, Ap. das.	4	—
5	Hartert, Ap. in Kirchheim	4	—
6	Hess, Ap. in Marburg	4	—
7	Hörle, Ap. in Neukirchen	4	—
8	Königer, Ap. in Veckerhagen	4	—
9	Möller, Ap. in Fritzlar	4	—
10	Naumann, Ap. in Wetter	4	—
11	Riepenhausen, Ap. in Marburg	4	—
12	Ruppersberg, Med-Ass., Ap. das.	4	—
13	Schödtler, in Amöneburg	4	—
14	Siebert, Ap. in Fronhausen	4	—
15	Stamm, Ap. in Borken	4	—
	=	60	—
	Ab für 1 Expl. pharm. Zeitung	—	24
	Summa .	59	6

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	VIII. Bezirksdirectorium Thüringen.		
	1. Kreis Erfurt.		
	Von den Herren:		
1	Lucas, Kreisdir., Ap. in Erfurt	4	—
2	Dr. Bucholz, Bezirksdir., Ap. das.	4	—
3	Beetz, Ap. in Worbis	4	—
4	Biltz, Ap. in Erfurt	4	—
5	Bohlen, Ap. in Langensalza	4	—
6	Frenzel, Ap. in Erfurt	4	—
7	Dr. Graef, Ap. in Sömmerda	4	—
8	Hübschmann, Ap. in Langensalza	4	—
9	Dr. Kayser, Ap. in Mühlhausen	4	—
10	Klotz, Ap. in Gebesee	4	—
11	Koch, Ap. in Erfurt	4	—
12	Osswald, Hof-Ap. in Arnstadt	4	—
13	Schenke, Ap. in Weissensee	4	—
14	Schwabe, Ap. in Heiligenstadt	4	—
15	Schweickert, Ap. in Dingelstedt	4	—
16	Seume, Ap. in Mühlhausen	4	—
17	Strecker, Ap. in Heiligenstadt	4	—
18	Trommsdorff, Ap. in Erfurt	4	—
19	Walther, Ap. in Mühlhausen	4	—
	Summa	76	—
	2. Kreis Altenburg.		
	Von den Herren:		
1	Schröter, Kreisdir., Ap. in Kahla	4	—
2	Bergmann, Hof-Ap. in Eisenberg	4	—
3	Büchner, Ap. in Schmölln	4	—
4	Dörffel, Stadt-Ap. in Altenburg	4	—
5	Fischer, Ap. in Kahla	4	—
6	Freysold, Ap. in Uhlstädt	4	—
7	Göring, Ap. in Lucka	4	—
8	Grau, Ap. in Orlamünde	4	—
9	Hübler, Hof-Ap. in Altenburg	4	—
10	Löwel, Ap. in Roda	4	—
11	Meissner, Ap. in Ronneburg	4	—
	Summa	44	—
	3. Kreis Coburg.		
	Von den Herren:		
1	Springmühl, Kreisdir., Ap. in Hildburghausen	4	—
2	Dressel, Ap. in Meiningen	4	—
3	Gempp, Ap. in Rodach	4	—
4	Gonnermann, Ap. in Neustadt	4	—
5	Grahner, Ap. in Behrungen	4	—
6	Heil, Ap. in Coburg	4	—
	Latus	24	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	ßr
	Transport .	24	—
7	Hoffmann, Ap. in Salzungen	4	—
8	Hofmann, in Römhild	4	—
9	Jahn, Med.-Ass., Ap. in Meiningen	3	20
10	Karlstein, Ap. in Coburg	4	—
11	Kröbel, Ap. in Schleusingen	4	—
12	Löhlein, Hof-Ap. in Coburg	4	—
13	Ludwig, Ap. in Sonnefeld	4	—
14	Sandrock, Ap. in Römhild	4	—
15	Schäfer, Ap. in Sonneberg	4	—
16	Schmeisser, Ap. in Meiningen	4	—
17	Westrum, Ap. in Hildburghausen	4	—
18	Wittich, Ap. in Wasungen	4	—
	Summa .	71	20
	4. Kreis Eisenach.		
	Von den Herren:		
1	Osswald, Kreisdir., Hof-Ap. in Eisenach . . .	4	—
2	Behr, Ap. in Ruhla	4	—
3	Böhm, Ap. in Vacha	4	—
4	Göring, Ap. in Berka	4	—
5	Heim, Ap. in Ostheim	4	—
6	Keydell, Ap. in Gerstungen	4	—
7	Dr. Kromayer, Ap. in Geisa	4	—
8	Löwel, Ap. in Creuzburg	4	—
9	Müller, Ap. in Lengefeld	4	—
10	Simon, Ap. in Dambach	4	—
11	Stickel, Ap. in Kaltennordheim	4	—
12	Sinnhold, Ap. in Eisenach	4	—
	Summa .	48	—
	5. Kreis Gera.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Schröder, Kreisdir., Ap. in Gera	4	—
2	Böwingk, Ap. in Hirschberg	4	—
3	Brinkmann, Ap. in Zeulenroda	4	—
4	Haspelmacher, Ap. in Greiz	4	—
5	Klug, Hof-Ap. in Schleiz	4	—
6	Koch, Ap. in Ebersdorf	4	—
7	Otto, Hof-Ap. in Gera	4	—
8	Schneider, Ap. in Greiz	4	—
9	Wolle, Ap. in Lobenstein	4	—
	Summa .	36	—
	6. Kreis Gotha.		
	Von den Herren:		
1	Hederich, Kreisdir., Ap. in Gotha	4	—
2	Brendecke, Ap. in Narsa	4	—
3	Dr. Bucholz, Hof-Ap., Rath in Gotha	4	—
	Latus .	12	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℔	sgr
	Transport .	12	—
4	Dr. Dannenberg, Med.-Ass., Hof-Ap. in Gotha	4	—
5	Ihmels, Ap. in Werninghausen	4	—
6	Krüger, Ap. in Waltershausen	4	—
7	Lohse, Hof-Ap. in Tambach	4	—
8	Mathias, Ap. in Schmalkalden	4	—
9	Meyer, Ap. in Körner	4	—
10	Meyer, Ap. in Ohrdruff	4	—
11	Merkel, Ap. in Friedrichsrode	4	—
12	Schmidt, Ap. in Brotterode	4	—
13	Will, Ap. in Mechterstedt	4	—
14	Dr. Zichner, Med.-Rath in Gotha	4	—
	Summa .	56	—
	7. Kreis Jena.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Mirus, Kreisdir., Hof-Ap. in Jena	4	—
2	Bartels, Raths-Ap. das.	4	—
3	Dr. Bertram, Ap. in Apolda	4	—
4	Cerutti, Hof-Ap. in Camburg	4	—
5	Dreykorn, Ap. in Bürgel	4	—
6	Eichemeyer, Hof-Ap. in Dornburg	4	—
7	Hildemann, Ap. in Triptis	4	—
8	Hoffmann, Ap. in Blankenheim	4	—
9	Dr. Ludwig, Prof. in Jena	4	—
10	Dr. Patschke, Ap. in Auma	4	—
11	Sänger, Ap. in Neustadt a. O.	4	—
12	Schmidt, Ap. in Weida	4	—
13	Staffel, Ap. in Münchenbernsdorf	4	—
14	Stichling, Ap. in Pösneck	4	—
	Summa .	56	—
	8. Kreis Saalfeld.		
	Von den Herren:		
1	Gerste, Kreisdir., Ap. in Saalfeld	4	—
2	Bischoff, Ap. in Stadt-Ilm	4	—
3	Dufft, Ap. in Rudolstadt	4	—
4	Göllner, Ap. in Kranichfeld	4	—
5	Härtel, Ap. in Pösneck	4	—
6	Knabe, Ap. in Saalfeld	4	—
7	Köppen, Ap. in Rudolstadt	4	—
8	Lindner, Ap. in Königsee	4	—
9	Piesberger, Ap. in Auntgehren	4	—
10	Ruderich, Ap. in Eisfeld	4	—
11	Sattler, Ap. in Blankenburg	4	—
12	Schäfer, Ap. in Königsee	4	—
13	Schönau, Ap. in Oberweissbach	4	—
14	Wedel, Ap. in Gräfenthal	4	—
15	Zusch, Ap. in Grossbreitenbach	4	—
	Summa .	60	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	9. Kreis Sondershausen.		
	Von den Herren:		
1	Hirschberg, Kreisdir., Comm.-Rath, Ap. in Sondershausen	4	—
2	Forke, Ap. in Wernigerode	4	—
3	Funke, Ap. in Sondershausen	4	—
4	Hankel, Ap. in Frankenhausen	4	—
5	Hendess, Ap. in Sachsa	4	—
6	Hessling, Ap. in Sömmerda	4	—
7	Hoffmann, Ap. in Nordhausen	4	—
8	Hoffmann, Ap. in Schlottheim	4	—
9	Juhl, Ap. in Sondershausen	4	—
10	Kerst, Ap. in Bleicherode	4	—
11	Kiel, Ap. in Greussen	4	—
12	Dr. Meyer, Ap. in Nordhausen	4	—
13	Reif, Ap. in Gross-Keula	4	—
14	Schuster, Ap. in Frankenhausen	4	—
15	Springer, Ap. in Schernberg	4	—
16	Tötte, Ap. in Sondershausen	4	—
17	Vogt, Ap. in Gross-Ehrich	4	—
18	Wunderlich, Ap. in Ebeleben	4	—
	Für verkaufte Journale	1	15
	Summa .	73	15
	10. Kreis Weimar.		
	Von den Herren:		
1	Krappe, Kreisdir., Med.-Ass. in Weimar . . .	4	—
2	Becker, Ap. in Vieselbach	4	—
3	Brodmeyer, Ap. in Allstedt	4	—
4	Busse, Ap. in Apolda	4	—
5	Cramer, Ap. in Sulza	4	—
6	Fiedler, Ap. in Neumark	4	—
7	Fiedler, Ap. in Vieselbach	4	—
8	Gilbert, Ap. in Magdala	4	—
9	Heinrichs, Ap. in Berka	4	—
10	Dr. Hoffmann, Hof-Ap. in Weimar	4	—
11	Möller, Ap. in Remda	4	—
12	Paulsen, Ap. in Gross-Neuhausen	4	—
13	Ruickoldt, Ap. in Buttstedt	4	—
	Summa .	52	—
	IX. Bezirksdirectorium Sachsen.		
	1. Kreis Neustadt-Dresden.		
	Von den Herren:		
1	Vogel, Bezirksdir., Ap. in Dresden	4	—
2	Dr. med. Meurer, Ehrendir. das.	4	—
3	Crusius, Ap. das.	4	—
	Latus .	12	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr.	sgr
	Transport	12	—
4	Gehe & Comp., Drog. in Dresden	4	—
5	Göring, priv. Ap. das.	4	—
6	Gruner, Ap. das.	4	—
7	Dr. Hempel, Rentier das.	4	—
8	E. Hofmann, Ap. das.	4	—
9	G. Hofmann, Ap. das.	4	—
10	Müller, Hof-Ap. das.	4	—
11	Richter, Ap. das.	4	—
12	Schneider, Ap. das.	4	—
13	Türk, Ap. das.	4	—
14	Walter, Ap. in Aussig	4	—
	Für 2 Expl. Archiv	6	—
	Verkaufte Journale	4	—
	Summa	66	—
	2. Kreis Altstadt-Dresden.		
	Von den Herren:		
1	Eder, Kreisdir., Ap. in Dresden	4	—
2	Abendroth, Ap. in Pirna	4	—
3	Axt, Ap. in Neustadt bei Stolpen	4	—
4	Dr. Bidtel, Ap. in Meissen	4	—
5	Bienert, Ap. in Berggiesshübel	4	—
6	Herb, Ap. in Lommatzsch	4	—
7	Hofrichter, Ap. in Schandau	4	—
8	Huth, Ap. in Radeberg	4	—
9	Kriebel, Ap. in Hohnstein	4	—
10	Lange, Ap. in Dohna	4	—
11	Legler, Ap. in Stolpen	4	—
12	Müller, Ap. in Rosswein	4	—
13	Schrag, Ap. in Königsstein	4	—
14	Stark, Ap. in Pottschappel	4	—
15	Vogel, Ap. in Kötzschenbroda	4	—
	Summa	60	—
	3. Kreis Freiberg.		
	Von den Herren:		
1	Krause, Kreisdir., Ap. in Freiberg	4	—
2	Crasselt, Ap. in Wolkenstein	4	—
3	Heinze, Ap. in Nossen	4	—
4	Heymann, Ap. in Marienberg	4	—
5	Hille, Ap. in Olbernhau	4	—
6	Kindermann, Ap. in Zschopau	4	—
7	Lotze, Ap. in Thum	4	—
8	Richter, Ap. in Oederan	4	—
9	Rouanet, Ap. in Freiberg	4	—
10	Ulrich, Ap. in Hainichen	4	—
11	Urban, Ap. in Brand	4	—
12	Walcha, Ap. in Siebenlehn	4	—
	Summa	48	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr.	Ngr.
	4. Kreis Grimma.		
	Von den Herren:		
1	Berndt, Kreisdir., Ap. in Grimma	4	–
2	Arnold, Ap. in Leisnig	4	–
3	Atenstädt, Ap. in Oschatz	4	–
4	Helbig, Ap. in Pegau	4	–
5	Jurany, Ap. in Nerchau	4	–
6	Klepzig, Ap. in Wermsdorf	4	–
7	Krause, Ap. in Naundorf	4	–
8	Lössner, Ap. in Dahlen	4	–
9	Möstel, Ap. in Strehla	4	–
10	Neubert, Ap. in Wurzen	4	–
11	Schreiber, Ap. in Strehla	4	–
12	Sondermann, Ap. in Artern	4	–
13	Treibmann, Ap. in Rötha	4	–
14	Voigt, Ap. in Mügeln	4	–
15	Weber, Ap. in Zwenckau	4	–
16	Zschille, Ap. in Riesa	4	–
	Summa	64	–
	5. Kreis Lausitz.		
	Von den Herren:		
1	Brückner, Kreisdir., Ap. in Löbau	4	–
2	Bellermann, Ap. in Weissenberg	4	–
3	Brückner, Ap. in Neusalze	4	–
4	Hennig, Ap. in Bernstadt	4	–
5	Herb, Ap. in Pulsnitz	4	–
6	Höppner, Ap. in Zittau	4	–
7	Kinne, Ap. in Herrnhut	4	–
8	Koch, Ap. in Eybau	4	–
9	Leiblin, Ap. in Camenz	4	–
10	Scheidhauer, Ap. in Zittau	4	–
11	Schimmel, Ap. in Bautzen	4	–
12	Semmt, Ap. in Neu-Gersdorf	4	–
	Verkaufte Journale	4	–
	Summa	52	–
	6. Kreis Leipzig.		
	Von den Herren:		
1	Schubert, Kreisdir., Ap. in Leipzig	4	–
2	Böhme, Ap. das.	4	–
3	Büttner, Droguist das.	4	–
4	Güttner, Droguist das.	4	–
5	Hartmann, Chem. in Lindenau	4	–
6	John, Ap. in Leipzig	4	–
7	Lampe, Droguist das.	4	–
8	Martens, Ap. das.	4	–
9	Metzner, Droguist das.	4	–
	Latus	36	–

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	36	—
10	Neubert, Ap. in Leipzig	4	—
11	Dr. Rothe, Ap. das.	4	—
12	Sachse, Fabrikant das.	4	—
13	Starke, Ap. in Lindenau	4	—
14	Täscher, Ap. in Leipzig	4	—
15	Weidinger, Chem. das.	4	—
	Für verkaufte Journale	2	15
	Summa .	62	15
	7. Kreis Leipzig-Erzgebirge.		
	Von den Herren:		
1	Fischer, Kreisdir., Ap. in Colditz	4	—
2	Beyer, Ap. in Chemnitz	4	—
3	Bruhm, Ap. das.	4	—
4	Busch, Ap. in Burgstädt	4	—
5	Flach, Chemiker in Chemnitz	4	—
6	Fritsch, Ap. in Geringswalde	4	—
7	Gebauer, Ap. in Hohenstein	4	—
8	Grübler, Ap. in Merane	4	—
9	Knackfuss, Ap. in Frankenberg	4	—
10	Knackfuss, Ap. in Rochlitz	4	—
11	Köhler, Ap. in Glauchau	4	—
12	Kühn, Ap. in Augustenburg	4	—
13	Languth, Ap. in Waldenburg	4	—
14	Leonhardi, Ap. in Wechselburg	4	—
15	Leuckardt, Ap. in Chemnitz	4	—
16	Müller, Ap. in Waldheim	4	—
17	Peters, Chemiker in Chemnitz	4	—
18	Winter, Ap. in Mitweyda	4	—
	Summa .	72	—
	8. Kreis Voigtland.		
	Von den Herren:		
1	Jessen, Kreisdir., Ap. in Plauen	4	—
2	Bauer, Ap. in Oelsnitz	4	—
3	Bräcklein, Ap. in Bad Elster	4	—
4	Ebermeier, Ap. in Mühltruff	4	—
5	Dr. Flechsig, Hofrath, Brunnenarzt in Elster .	4	—
6	Gringmuth, Ap. in Neukirchen	4	—
7	Otto, Ap. in Elsterberg	4	—
8	Pinther, Ap. in Adorf	4	—
9	Seifert, Ap. in Brambach	4	—
10	Wiedemann, Ap. in Reichenbach	4	—
11	Willmersdorf, Ap. in Mylau	4	—
	Summa .	44	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℳ ₰
	X. Bezirksdiretorium der Marken.	
	1. Kreis Königsberg.	
	Von den Herren:	
1	Mylius, Kreisdir., Ap. in Soldin	4 —
2	Dr. Geiseler, Director, Ap. in Königsberg . .	4 —
3	Brüning, Ap. in Zehden	4 —
4	Dr. O. Geiseler, Ap. in Königsberg	4 —
5	Grossmann, Ap. in Neu-Barnim	4 —
6	Hofacker, Ap. in Buckow	4 —
7	Lämmerhirt, Ap. in Cüstrin	4 —
8	Lehmann, Ap. in Lippehne	4 —
9	Reichert, Ap. in Müncheberg	4 —
10	Rubach, Ap. in Cüstrin	4 —
11	Sala, Ap. in Fürstenfelde	4 —
12	Schrader, Ap. in Alt-Reetz	4 —
13	Weichbrod, Ap. in Straussberg	4 —
	Summa .	52 —
	2. Kreis Angermünde.	
	Von den Herren:	
1	Bolle, Ehrendir., Ap. in Angermünde	4 —
2	Bindemann, Ap. in Oderberg	4 —
3	Couvreux, Ap. in Biesenthal	4 —
4	Heinrici, Ap. in Schwedt	4 —
5	Liegner, Ap. in Liebenwalde	4 —
6	Milbrandt, Ap. in Prenzlau	4 —
7	Osterhold, Ap. in Fürstenwerder	4 —
8	Weiss, Ap. in Strassburg	4 —
9	Wulff, Ap. in Naustadt	4 —
	Summa .	36 —
	3. Kreis Arnswalde.	
	Von den Herren:	
1	Zippel, Kreisdir., Ap. in Stargard	4 —
2	Brandenburg, Ap. in Arnswalde	4 —
3	Gehrke, Ap. in Landsberg	4 —
4	Häger, Ap. in Friedland	4 —
5	Knorr, Ap. in Labes	4 —
6	Marquardt, Ap. in Woldenberg	4 —
7	Mumme, Ap. in Friedeberg	4 —
8	Rost, Ap. in Pyritz	4 —
9	Röstel, Ap. in Landsberg	4 —
10	Stark, Ap. in Freienwalde	4 —
11	Stephani, Ap. in Zachau	4 —
	Summa .	44 —

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	4. Kreis Berlin.		
	Von den Herren:		
1	Stresemann, Kreisdir., Ap. in Berlin	4	—
2	Altmann, Ap. das.	4	—
3	Baetke, Ap. das.	4	—
4	Behm, Ap. das.	4	—
5	Beyrich, Ap. das.	4	—
6	Dr. Coehn, Ap. das.	4	—
7	Dumann, Ap. das.	4	—
8	Erdmann, Prof. das.	4	—
9	Günther, Ap. das.	4	—
10	v. Gusnar, Ap. das.	4	—
11	Dr. Hager, in Charlottenburg	4	—
12	Heise, Ap. in Berlin	4	—
13	Heyder, Wwe., Ap. das.	4	—
14	Hoffmann, Ap. das.	4	—
15	Jahn, Ap. das.	4	—
16	Kaumann, Ap. das.	4	—
17	Kecht, Ap. in Moabit	4	—
18	Kilian, Ap. in Berlin	4	—
19	Kobligk, Ap. das.	4	—
20	Kucke, Ap. das.	4	—
21	Kunz, Ap. das.	4	—
22	Laux, Ap. das.	4	—
23	Dr. Lehmann, Ap. das.	4	—
24	Lerchner, Ap. in Rixdorf	4	—
25	Link, Ap. in Berlin	4	—
26	Lucae, Ap. das.	4	—
27	Marggraff, Ap. das.	4	—
28	A. Meyerhoff, Ap. das.	4	—
29	E. Meyerhoff, Ap. das.	4	—
30	Dr. Müller, Ap. das.	4	—
31	Pannenberg, Ap. das.	4	—
32	Phemel, Ap. das.	4	—
33	Rathke, Ap. das.	4	—
34	Riedel, Ap. das.	4	—
35	Ring, Ap. das.	4	—
36	Schacht, Ap. das.	4	—
37	Scheller, Ap. das.	4	—
38	Schering, Ap. das.	4	—
39	Selle, Ap. das.	4	—
40	Sinogowitz, Ap. in Pankow	4	—
41	Dr. Sonnenschein in Berlin	4	—
42	Voigt, Ap. das.	4	—
43	Ziureck, priv. Ap. das.	4	—
	Verkaufte Journale	2	—
	Summa .	174	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	5. Kreis Charlottenburg.		
	Von den Herren:		
1	Holtz, Kreisdir., Hof-Ap. in Charlottenburg . .	4	—
2	Brauer, Ap. in Kyritz	4	—
3	Bückling, Ap. in Zehdenik	4	—
4	Dannenberg, Ap. in Jüterbogk	4	—
5	Döhl, Ap. in Spandau	—	—
6	Engmann, Ap. in Lindow	—	—
7	Hensel, Hof-Ap. in Potsdam	—	—
8	Keil, Ap. in Havelberg	4	—
9	Lange, Hof-Ap. in Potsdam	4	—
10	Pauckert, Ap. in Treuenbrietzen	4	—
11	Riege, Ap. in Lenzen	4	—
12	Rhode, Ap. in Werder	—	—
13	Schönduve, Ap. in Wittenberge	—	—
14	Schöne, Ap. in Brandenburg	—	—
15	Schulze, Ap. in Perleberg	4	—
16	Seger, Ap. in Spandau	4	—
17	Steindorf, Ap. in Oranienburg	4	—
18	Werkenthin, Ap. in Alt-Ruppin	4	—
19	Wittich, Ap. in Havelberg	4	—
	Summa .	52	—
	6. Kreis Frankfurt a. O.		
	Von den Herren:		
1	Strauch, Kreisdir., Ap. in Frankfurt a. O. . .	4	—
2	Eichberg, Ap. in Unruhstadt	4	—
3	Fischer, Ap. in Königswalde	4	—
4	Haase, Ap. in Frankfurt	3	15
5	Henschke, Ap. in Lebus	4	—
6	Krebs, Ap. in Frankfurt	4	—
7	Litzig, Ap. in Golzow	4	—
8	Stelzner, Ap. in Frankfurt	4	—
9	Wichmann, Ap. das.	4	—
10	Woytke, Ap. in Zibingen	4	—
	Summa .	39	15
	7. Kreis Magdeburg.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Hartmann, Kreisdir., Ap. in Magdeburg .	4	—
2	Dankwortt, Director, Ap. das.	4	—
3	Claus, Ap. in Egeln	4	—
4	Gadebusch, Ap. in Neuhaldensleben . . .	4	—
5	Geissler, Ap. in Weferlingen	4	—
6	Horn, Ap. in Schönebeck	4	—
7	Kanzler, Ap. in Calbe	4	—
8	Matthes, Ap. in Gr. Salze	4	—
	Latus .	32	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	32	—
9	Nebring, Ap. in Altenweddingen	4	—
10	Niemeyer, Ap. in Magdeburg	4	—
11	Dr. Reibe, Ap. das.	4	—
12	Schnöckel, Ap. in Seehausen	4	—
13	Schultz, Ap. in Gommern	4	—
14	Schwabe, Ap. in Erxleben	4	—
15	Voigt, Ap. in Wolmirstädt	4	—
	Für verkaufte Journale	—	20
	Summa .	60	20
	8. Kreis Stendal.		
	Von den Herren:		
1	Treu, Kreisdir., Ap. in Stendal	4	—
2	Bracht, Ap. in Osterburg	4	—
3	Hartwig, Ap. in Tangermünde	4	—
4	Hentschel, Ap. in Salzwedel	4	—
5	Krocher, Ap. in Jerichow	4	—
6	Riemann, Ap. in Gardelegen	4	—
7	Schilling, Ap. in Arneburg	4	—
8	Schulz, Ap. in Gardelegen	4	—
9	Senf, Ap. in Calbe	4	—
10	Strümpfler, Ap. in Stendal	4	—
11	Traffehn, Ap. in Seehausen	4	—
12	Woltersdorff, Ap. in Arendsee	4	—
13	Zechlin, Ap. in Salzwedel	4	—
	Summa .	52	—
	XI. Bezirksdirectorium Pommern.		
	1. Kreis Stralsund.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Marsson, Bezirksdir., Ap. in Wolgast . .	4	—
2	Biel, Ap. in Greifswald	4	—
3	Bindemann, Ap. in Barth	4	—
4	Bock, Ap. in Triebsees	4	—
5	Hiebendahl, Ap. in Putbus	4	—
6	Kruse, Ap. in Neuwarp	4	—
7	Lange, Ap. in Franzburg	4	—
8	Lauer, Ap. in Anklam	4	—
9	Livonius, Ap. in Stralsund	4	—
10	Neumeister, Ap. in Anklam	4	—
11	Reddemann, Ap. in Sagard	4	—
12	Rötscher, Ap. in Stralsund	4	—
13	Dr. Weissenborn, Ap. das.	4	—
	Summa .	52	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	2. Kreis Stettin.		
	Von den Herren:		
1	Marquardt, Kreisdir., Ap. in Stettin	4	—
2	Blendorn, Ap. in Treptow	4	—
3	Castner, Ap. in Demmin	4	—
4	Dames, Ap. in Pölitz	4	—
5	Düssing, Ap. in Stargard	4	—
6	Faulstich, Ap. in Garz	4	—
7	Gützlaff, Ap. in Treptow	4	—
8	Hartmann, Ap. in Wangerin	4	—
9	Hecker, Ap. in Fiddichow	4	—
10	Heise, Ap. in Gollnow	4	—
11	John, Ap. in Plathe	4	—
12	Köllner, Ap. in Stolpmünde	4	—
13	Krüger, Ap. in Stolp	4	—
14	Kurth, Ap. in Naugard	4	—
15	Krause, Ap. in Greifenberg	4	—
16	A. Meyer, Ap. in Stettin	4	—
17	W. Meyer, Ap. das.	4	—
18	Ritter, Geh. Med.-Rath, Ap. das.	4	—
19	Ruhbaum, Ap. das.	4	—
20	Schwerdfeger, Ap. das.	4	—
21	Tützscher, Ap. in Greifenhagen	4	—
22	Wilm, Ap. in Belgard	4	—
23	Wolf, Ap. in Masson	4	—
	Summa .	92	—
	XII. Bezirksdirectorium Preussen.		
	1. Kreis Königsberg.		
	Von den Herren:		
1	Lottermoser, Kreisdir., Ap. in Königsberg . .	4	—
2	Dr. Ihlo, Bezirksdir., Ap. in Fischhausen . .	4	—
3	Dorn, Ap. in Königsberg	4	—
4	Hoffmann, Ap. in Schaaken	4	—
5	Kressin, Ap. in Eylau	4	—
6	Mehlhausen, Ap. in Wehlau	4	—
7	Parchim, Ap. in Königsberg	4	—
8	Petter, Ap. in Creuzburg	4	—
9	Schulz, Ap. in Labian	4	—
10	Dr. Schulz, Ap. in Königsberg	4	—
11	Weiss, Ap. in Caymen	4	—
12	Will, Ap. in Friedland	4	—
13	Wittrin, Ap. in Heiligenbeil	4	—
	Summa .	52	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	2. Kreis Angerburg.		
	Von den Herren:		
1	Schlenther, Kreisdir., Ap. in Insterberg	4	—
2	Bernecker, Ap. in Gumbinnen	4	—
3	Bernhardi, Ap. in Tilsit	4	—
4	Buchholz, Ap. in Angerburg	4	—
5	Bredemeyer, Ap. in Benkheim	4	—
6	Engel, Ap. in Hohenstein	—	—
7	Hellwich, Ap. in Bischoffstein	4	—
8	Herrmann, Ap. in Goldapp	4	—
9	Kiebler, Ap. in Durkehmen	4	—
10	Klein, Ap. in Tilsit	4	—
11	Ohlert, Ap. in Sensberg	4	—
12	Romeycken, Ap. in Lötzen	4	—
13	Schenk, Ap. in Kaukehmen	4	—
14	Schultz, Ap. in Memel	4	—
15	Wächter, Ap. in Tilsit	4	—
	Summa	56	—
	3. Kreis Danzig.		
	Von den Herren:		
1	Dr. Schuster, Kreisdir., Ap. in Danzig	4	—
2	Behrend, Ap. in Schönbaum	4	—
3	Benkendorf, Ap. in Carthaus	4	—
4	Bogeng, Ap. in Putzig	4	—
5	Büttner, Ap. in Pelpin	4	—
6	Eckert, Ap. in Zoppot	4	—
7	Heintze, Ap. in Danzig	4	—
8	Knigge, Ap. in Tiegenhoff	4	—
9	Pufahl, Ap. in Schlawe	4	—
10	Rilbensahm, Ap. in Neunburg	4	—
11	Staberow, Ap. in Schöneck	4	—
	Summa	44	—
	4. Kreis Elbing.		
	Von den Herren:		
1	Hildebrand, Kreisdir., Ap. in Elbing	4	—
2	Berndt, Ap. das.	4	—
3	Bredull, Ap. in Strassburg	4	—
4	Engelhard, Ap. in Thiergart	4	—
5	Fischer, Ap. in Rheden	4	—
6	Förster, Ap. in Thiergart	4	—
7	Freitag, Rentier in Marienwerder	4	—
8	Grunewald, Ap. in Strassburg	4	—
9	Jackstein, Ap. in Marienburg	4	—
10	Lohmeyer, Ap. in Elbing	4	—
11	Ludwig, Ap. in Christburg	4	—
12	Rehefeldt, Ap. in Pr. Holland	4	—
	Latus	48	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	ßr
	2. Kreis Creuzburg.		
	Von den Herren:		
1	Finke, Kreisdir., Ap. in Krappitz	4	—
2	Fiebach, Ap. in Leschnitz	4	—
3	Göde, Ap. in Guttentag	4	—
4	Müller, Ap. in Creuzburg	4	—
5	Selten, Ap. in Cosel	4	—
	Summa .	20	—
	3. Kreis Görlitz.		
	Von den Herren:		
1	Struve, Kreisdir., Ap. in Görlitz	4	—
2	Chaussy, Ap. in Kupferberg	4	—
3	Czerwenke, Ap. in Lauban	4	—
4	Dunkel, Ap. in Hirschberg	4	—
5	Elsner, Ap. in Reichenbach	4	—
6	Fasold, Ap. in Nisky	4	—
7	Felgenhauer, Ap. in Marklissa	4	—
8	Fellgiebel, Fabrikant in Schönberg	4	—
9	Franz, Ap. in Rothenburg	4	—
10	Hallgans, Ap. in Greiffenberg	4	—
11	Hohlfeld, Ap. in Bunzlau	4	—
12	Jänike, Ap. in Hoyerswerda	4	—
13	Knobloch, Ap. in Lüben	4	—
14	Kursava, Ap. in Liebau	4	—
15	Müller, Ap. in Bunzlau	4	—
16	Muche, Ap. in Friedeberg	4	—
17	Schlobach, Fabrikant in Rauscha	4	—
18	Staberow, Ap. in Görlitz	4	—
19	Wolff, Ap. in Bunzlau	4	—
	Summa .	76	—
	4. Kreis Grünberg.		
	Von den Herren:		
1	Hirsch, Kreisdir., Ap. in Grünberg	4	—
2	Dräger, Ap. das.	4	—
3	Hertel, Ap. in Liegnitz	4	—
4	Hoffmann, Ap. in Goldberg	4	—
5	Meissner, Ap. in Glogau	4	—
6	Mertens, Ap. in Neusalz	4	—
7	Müller, Ap. Primkenau	4	—
8	Niefeld, Ap. in Glogau	4	—
9	Pelldram, Ap. in Sagan	4	—
10	Retzlaff, Ap. in Rothenburg	4	—
11	Rögner, Ap. in Schönau	4	—
12	Schmidt, Ap. in Quaritz	4	—
13	Schneider, Ap. in Sprottau	4	—
14	Schreiber, Ap. in Liegnitz	4	—
15	Seybold, Ap. in Beuthen	4	—
	Summa .	60	—

No.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr
	5. Kreis Namslau.		
	Von den Herren:		
1	Wilde, Kreisdir., Ap. in Namslau	4	—
2	Aust, Ap. in Löwen	4	—
3	Freude, Ap. in Medzibor	4	—
4	Güntzel-Becker, Ap. in Wohlau	4	—
5	Herrmann, Ap. in Poln. Wartenburg	4	—
6	Matthesius, Ap. in Festenberg	4	—
7	Oswald, Ap. in Oels	4	—
8	Riemann, Ap. in Guhrau	4	—
9	Sperr, Ap. in Brieg	4	—
10	Teschner, Ap. in Hundsfeld	4	—
11	Werner, Ap. in Brieg	4	—
	Summa .	44	—
	6. Kreis Neisse.		
	Von den Herren:		
1	Beckmann, Kreisdir., Ap. in Neisse	4	—
2	Lange, Ap. in Falkenberg	4	—
3	Müller, Ap. in Ober-Glogau	4	—
4	Poleck, Ap. in Neisse	4	—
5	Scholz, Ap. in Leobschütz	4	—
6	Schulze, Ap. in Friedland	4	—
7	Starke, Ap. in Grottkau	4	—
8	Volkmer, Ap. in Katscher	4	—
9	Weilshäuser, Ap. in Ziegenhals	4	—
10	Zwick, Ap. in Patschkau	4	—
	Summa .	40	—
	7. Kreis Reichenbach.		
	Von den Herren:		
1	Drenkmann, Kreisdir., Ap. in Glatz	4	—
2	Fischer, Ap. in Landshut	4	—
3	Grun, Ap. in Glatz	4	—
4	Grundmann, Ap. in Schweidnitz	4	—
5	Heller, Ap. in Friedland	4	—
6	Hirche, Ap. in Landeck	4	—
7	Hirsch, Ap. in Waldenburg	4	—
8	Kny, Ap. in Neumarkt	4	—
9	Martin, Ap. das.	4	—
10	Musenberg, Ap. in Habelschwerdt	4	—
11	Neumann, Ap. in Wünschelburg	4	—
12	Rüdiger, Ap. in Frankenstein	4	—
13	Schönborn, Ap. in Canth	4	—
14	Seidel, Ap. in Gottesberg	4	—
15	Sommerbrodt, Ap. in Schweidnitz	4	—
16	Teichner, Ap. in Peterswaldau	4	—
17	Wolf, Ap. in Nimptsch	4	—
	Summa .	68	—

No.	Vereins-Rechnung. Einnahme.	Beiträge. ℛ	sgr
	Transport .	8	—
3	Meyer, Ap. in Cappeln	4	—
4	Mecklenburg, Ap. in Leik	4	—
5	Paulsen, Ap. in Sonderburg	4	—
	Summa .	20	—
	Ausserordentliche Einnahme.		
	Kreis Emmerich.		
	Von Herrn Maxein in Cleve, Beitrag für das J. 1863	4	24
	Kreis Sondershausen für 1863.		
	Von den Herren:		
1	Forcke, Ap. in Wernigerode	5	20
2	Hanckel, Ap. in Frankenhausen	5	20
3	Händess, Ap. in Sachsa	5	20
4	Hessling, Ap. in Immenrode	3	20
5	Hirschberg, Comm.-Rath, Ap. in Sondershausen	3	20
6	Hesse, Ap. in Greussen	5	20
7	Hoffmann, Ap. in Schlottheim	5	20
8	Hoffmann, Ap. in Nordhausen	5	20
9	Juhl, Ap. in Sondershausen	5	20
10	Kerst, Ap. in Bleicherode	5	20
11	Kiel, Ap. in Greussen	3	20
12	Dr. Meyer, Ap. in Nordhausen	5	20
13	Schuster, Ap. in Frankenhausen	5	20
14	Springer, Ap. in Schernberg	5	20
15	Tölle, Droguist in Sondershausen	3	20
16	Wunderlich, Ap. in Ebeleben	5	20
17	Dr. Kurtz, Ap. in Wernigerode	5	20
18	Funke, Ap. in Sondershausen	5	20
19	Stamm, Ap. in Gross-Ehrich	5	20
20	Dr. Töpfer für Theilnahme am Lesezirkel . .	2	15
	Für verkaufte Journale	1	10
	=	103	15
	Hiervon ab die Ausgabe des Kreises vom Jahre 1863	28	$28\frac{1}{12}$
	Summa .	74	$16\frac{1}{12}$
	Kreis Schleswig für 1863.		
	Von den Herren:		
1	Lehmann, Ap. in Rendsburg	5	20
2	Kolster, Ap. in Schleswig	5	20
3	Meyer, Ap. in Cappeln	5	20
4	Mecklenburg, Ap. in Leik	5	20
5	Paulsen, Ap. in Sonderburg	5	20
	=	28	10
	Hiervon ab die Ausgaben des Kreises vom J. 1863	10	25
	Summa .	17	15
	Summa der ausserordentlichen Einnahme . .	96	$25\frac{1}{12}$

Wiederholung der Einnahme 1864.

Anzahl der Mitgl.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. ℛ	sgr	ℛ	sgr
	I. Bezirksdirectorium am Rhein.				
17	1. Kreis Cöln	68	—		
6	2. „ Aachen	24	—		
14	3. „ Bonn	56	—		
11	4. „ Crefeld	44	—		
14	5. „ Duisburg-Essen	56	—		
14	6. „ Düsseldorf	56	—		
12	7. „ Elberfeld	48	—		
8	8. „ Emmerich	28	—		
10	9. „ Schwelm	40	—		
8	10. „ Trier	32	—		
15	11. „ St. Wendel	60	—		
7	12. „ Wesel	28	—		
136				540	—
	II. Bezirksdirectorium Westphalen.				
29	1. Kreis Ruhr	114	12		
14	2. „ Herford	55	18		
16	3. „ Lippe	64	—		
17	4. „ Lippstadt-Arnsberg	68	—		
17	5. „ Minden	68	—		
44	6. „ Münster	180	—		
10	7. „ Paderborn	45	—		
10	8. „ Siegen	40	—		
157				635	—
	III. Bezirksdirectorium Hannover.				
24	1. Kreis Hannover	97	—		
8	2. „ Harburg	32	—		
15	3. „ Hildesheim	65	$6\frac{5}{12}$		
14	4. „ Hoya-Diepholz	56	—		
17	5. „ Lüneburg	68	15		
17	6. „ Oldenburg	68	—		
17	7. „ Osnabrück	68	—		
24	8. „ Ostfriesland	95	—		
18	9. „ Stade	72	—		
154				621	$21\frac{5}{12}$
	IV. Bezirksdirect. Braunschweig.				
20	1. Kreis Braunschweig	80	—		
15	2. „ Blankenburg	60	—		
8	3. „ Goslar	32	—		
43				172	—
	V. Bezirksdirect. Mecklenburg.				
13	1. Kreis Güstrow	51	6		
18	2. „ Rostock	72	—		
14	3. „ Schwerin	58	15		
8	4. „ Stavenhagen	32	—		
53				213	21
543	. . . . . *Latus*	—	—	2182	$12\frac{5}{12}$

Anzahl der Mitgl.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr.	sgr	Thlr.	sgr
543	. . . . *Transport*	—	—	2182	12 1/11
	VI. Bezirksdir. Bernburg-Eisleben.				
18	1. Kreis Bernburg	72	—		
9	2. „ Bobersberg	39	—		
8	3. „ Dessau	31	20		
16	4. „ Eilenburg	64	—		
13	5. „ Eisleben	52	—		
9	6. „ Halle	36	—		
8	7. „ Luckau	32	—		
13	8. „ Naumburg	52	—		
94				378	20
	VII. Bezirksdirect. Kurhessen.				
18	1. Kreis Cassel	71	6		
12	2. „ Corbach	48	—		
8	3. „ Eschwege	32	—		
18	4. „ Hanau	75	24		
15	5. „ Hersfeld	59	6		
71				286	6
	VIII. Bezirksdirect. Thüringen.				
19	1. Kreis Erfurt	76	—		
11	2. „ Altenburg	44	—		
18	3. „ Coburg	71	20		
12	4. „ Eisenach	48	—		
9	5. „ Gera	36	—		
14	6. „ Gotha	56	—		
14	7. „ Jena	56	—		
15	8. „ Saalfeld	60	—		
18	9. „ Sondershausen	73	15		
13	10. „ Weimar	52	—		
143				573	5
	IX. Bezirksdirectorium Sachsen.				
14	1. Kreis Neustadt-Dresden	66	—		
15	2. „ Altstadt-Dresden	60	—		
12	3. „ Freiberg	48	—		
16	4. „ Grimma	64	—		
12	5. „ Lausitz	52	—		
15	6. „ Leipzig	62	15		
18	7. „ Leipzig-Erzgebirge . . .	72	—		
11	8. „ Voigtland	44	—		
113				468	15
	X. Bezirksdirectorium der Marken.				
13	1. Kreis Königsberg	52	—		
9	2. „ Angermünde	36	—		
11	3. „ Arnswalde	44	—		
43	4. „ Berlin	174	—		
19	5. „ Charlottenburg	52	—		
10	6. „ Frankfurt a. O.	39	15		
15	7. „ Magdeburg	60	20		
13	8. „ Stendal	52	—		
138				510	5
1097	. . . . . *Latus*	—	—	4399	3 1/11

Anzahl der Mitgl.	Vereins-Rechnung. **Einnahme.**	Beiträge. Thlr.	sgr	Thlr.	sgr
1097	. . . . *Transport*	—	—	4399	$3\frac{5}{12}$
	XI. Bezirksdirectorium Pommern.				
13	1. Kreis Stralsund	52	—		
23	2. „ Stettin	92	—		
36				144	—
	XII. Bezirksdirectorium Preussen.				
13	1. Kreis Königsberg	52	—		
15	2. „ Angerburg	56	—		
11	3. „ Danzig	44	—		
15	4. „ Elbing	58	12		
54				210	12
	XIII. Bezirksdirectorium Posen.				
17	1. Kreis Posen	68	—		
18	2. „ Bromberg	72	—		
12	3. „ Lissa	48	—		
6	4. „ Meseritz	24	—		
53				212	—
	XIV. Bezirksdirect. Schlesien.				
9	1. Kreis Breslau	36	—		
5	2. „ Creuzburg	20	—		
19	3. „ Görlitz	76	—		
15	4. „ Grünberg	60	—		
11	5. „ Namslau	44	—		
10	6. „ Neisse	40	—		
17	7. „ Reichenbach	68	—		
11	8. „ Rybnik	44	—		
97				388	—
	XV. Bezirksdirectorium Holstein.				
14	1. Kreis Altona	56	—		
12	2. „ Heide	43	6		
16	3. „ Reinfeld	64	—		
42				163	6
	XVI. Kreis Lübeck.				
11	Kreis Lübeck	40	10	40	10
	XVII. Kreis Schleswig.				
5	Kreis Schleswig	20	—	20	—
	Ausserordentliche Einnahme .	—	—	96	$25\frac{1}{12}$
1395	Summa der Einnahme .	—	—	5673	$26\frac{1}{2}$

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	Rthlr.	sgr.	pf.	Rthlr.	sgr.	pf.
Transport .	72	12	—	4446	28	6
An Hrn. Kreisdir. Giese in Paderborn: für Porto	4	10	—			
„ Hrn. Kreisdir. Crevecoeur in Siegen: für Porto	5	9	—	82	1	—
3. Bezirksdirectorium Hannover.						
An Hrn. Bezirksdir. Retschy in Ilten: für Porto und Schreibmat.	12	27	—			
„ Hrn. Kreisdir. Stackmann in Lehrte: für Porto	1	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schulze in Jork: für Büchereinband	—	1	—			
„ Porto	1	29	—			
„ Hrn. Kreisdir. Horn in Gronau: für Porto, Schreibmat. etc.	1	3	1			
„ Hrn. Kreisdir. Meyer in Syke: für Porto und Schreibmat.	3	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Kraut in Hannover: für Porto	1	4	3			
„ Hrn. Kreisdir. Münster in Berne: für Porto	8	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Niemann in Neuenkirchen: für Bücher	1	24	—			
„ Porto und Schreibmat.	2	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. v. Senden in Emden: für Porto	8	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. Pentz in Lesum: für Porto und Schreibmat.	3	13	—	47	1	4
4. Bezirksdirectorium Braunschweig.						
An Hrn. Kreisdir. Dr. Gerhard in Wolfenbüttel: für Porto	3	22	5			
„ Hrn. Kreisdir. Hirsch in Goslar: für Porto	3	26	4			
„ Hrn. Kreisdir. Henking in Jerxheim: für Porto	2	—	—	9	18	9
5. Bezirksdirectorium. Mecklenburg.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Witte in Rostock: für Porto	2	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Fischer in Friedland: für Porto	3	23	—			
„ Hrn. Kreisdir. Grimm in Rostock: für Porto	5	5	—			
Latus .	11	18	—	4585	19	7

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	11	18	—	4585	19	7
An Hrn. Kreisdir. Hollandt in Güstrow:						
für Porto	4	1	—			
„ Hrn. Kreisdir. Sarnow in Schwerin:						
für Porto	6	15	—			
				22	4	—
6. Bezirksdirectorium Bernburg-Eisleben.						
An Hrn. Bezirksdir. Brodkorb in Halle:						
für Porto und Schreibmat.	6	26	—			
„ den Kreis Bernburg: Porto . . .	8	26	—			
„ Hrn. Kreisdir. Knorr in Sommerfeld:						
für Porto	4	23	—			
„ Hrn. Kreisdir. Reisner in Dessau:						
für Porto	4	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Jonas in Eilenburg:						
für Porto	10	22	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Colberg in Halle:						
für Porto	4	24	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schumann in Golssen:						
für Porto	6	16	—			
„ Kreisdir. Dr. Tuchen in Naumburg:						
für Porto	4	10	—			
				51	17	—
7. Bezirksdirectorium Kurhessen.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Wild in Cassel:						
für Porto	3	15	—			
„ den Kreis Cassel: Porto	9	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Kümmell in Corbach:						
für Porto	6	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Gumpert in Eschwege.						
für Porto	4	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Beyer in Hanau:						
für Porto	5	25	9			
„ Hrn. Kreisdir. Müller in Hersfeld:						
für Porto	4	15	1			
				32	25	10
8. Bezirksdirectorium Thüringen.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Bucholz in Erfurt:						
für Porto und Schreibmat.	6	3	—			
„ Hrn. Kreisdir. Lucas in Erfurt:						
für Porto-Auslagen	5	18	—			
„ Kreisdir. Schröter in Cahla:						
für Porto	2	10	—			
„ Hrn. Kreisdir. Springmühl in Hildburghausen:						
für Porto	7	—	—			
Latus .	21	1	—	4692	6	5

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	Thlr.	sgr.	Pf.	Thlr.	sgr.	Pf.
Transport .	21	1	—	4692	6	3
An Hrn. Kreisdir. Oswald in Eisenach: für Porto und Schreibmat.	4	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Schröder in Gera: für Porto	2	14	—			
„ Hrn. Kreisdir. Hederich in Gotha: für Büchereinband	—	7	6			
„ Porto und Schreibmat.	5	12	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Mirus in Jena: für Porto und Schreibmat.	6	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Gerste in Saalfeld: für Porto und Schreibmat.	6	21	—			
„ Hrn. Kreisdir. Hirschberg in Sondershausen: für Porto und Schreibmat.	4	15	9			
„ Hrn. Kreisdir. Krappe in Weimar: für Porto	2	21	—			
				52	24	—
9. Bezirksdirectorium Sachsen.						
An Hrn. Bezirksdir. Vogel in Dresden: für Porto und Schreibmat.	10	29	—			
„ Hrn. Kreisdir. Eder in Dresden: für Porto-Auslagen	6	2	6			
„ Hrn. Kreisdir. Krause in Freiberg: für Porto	1	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Berndt in Grimma: für Porto und Schreibmat.	—	11	—			
„ Hrn. Kreisdir. Brückner in Löbau: für Porto-Auslagen	1	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schubert in Leipzig: für Porto und Schreibmat.	1	2	—			
„ Hrn. Kreisdir. Fischer in Colditz: für Porto und Schreibmat.	3	5	—			
„ Hrn. Kreisdir. Jessen in Plauen: für Porto	—	12	6			
				24	2	—
10. Bezirksdirectorium der Marken.						
An Hrn. Dir. Dr. Geiseler in Königsberg: für Porto-Auslagen	8	1	—			
„ Hrn. Kreisdir. Mylius in Soldin: für Porto und Schreibmat.	6	—	—			
„ Hrn. Ehrendir. Bolle in Angermünde: für Porto-Auslagen	4	27	—			
„ Hrn. Kreisdir. Zippel in Stargard: für Porto-Auslagen	6	8	—			
„ Hrn. Kreisdir. Stresemann in Berlin: für Porto und Schreibmat.	2	2	—			
Latus .	27	8	—	4769	3	—

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	℔	sgr	₰	℔	sgr	₰
Transport .	27	8	—	4769	3	2
An Hrn. Kreisdir. Holtz in Charlottenburg:						
für Porto	11	26	6			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Hartmann in Magdeburg:						
für Porto und Schreibmat.	14	1	—			
„ Hrn. Kreisdir. Strauch in Frankfurt:						
für Porto-Auslagen	3	19	—			
„ Hrn. Kreisdir. Treu in Stendal:						
für Porto	5	20	—			
				62	14	6
11. Bezirksdirectorium Pommern.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Marsson in Wolgast:						
für Büchereinband	3	2	—			
„ Porto	7	17	6			
„ Hrn. Kreisdir. Marquardt in Stettin:						
für Bücher	2	28	—			
„ Porto	10	6	6			
				23	24	—
12. Bezirksdirectorium Preussen.						
An Hrn. Bezirksdir. Dr. Ihlo in Fischhausen:						
für Porto-Auslagen	9	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Lottermoser in Königsberg:						
für Porto und Schreibmat.	5	20	—			
„ Hrn. Kreisdir. Schlenther in Insterburg:						
für Porto	4	2	—			
„ Hrn. Kreisdir. Dr. Schuster in Danzig:						
für Porto	7	7	6			
„ Hrn. Kreisdir. Hildebrand in Elbing:						
für Porto und Schreibmat.	11	3	—			
				37	2	6
13. Bezirksdirectorium Posen.						
An Hrn. Bezirksdir. Legal in Kosten:						
für Porto	3	4	8			
„ Hrn. Kreisdir. Reimann in Posen:						
für Porto und Schreibmat.	7	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Weise in Nakel:						
für Porto und Schreibmat.	10	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Rauchfuss in Lissa:						
für Porto	4	18	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wolff in Meseritz:						
für Porto	2	20	—			
				27	12	8
Latus .	—	—	—	4919	26	10

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	Rthlr.	sgr.	pf.	Rthlr.	sgr.	pf.
Transport .	—	—	—	4919	26	10
14. Bezirksdirectorium Schlesien.						
An Hrn. Bezirksdir. Kretschmer in Breslau: für Porto	5	2	—			
„ den Kreis Breslau: Porto-Auslagen	2	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Finke in Krappitz: für Porto	2	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Struve in Görlitz: für Porto	14	—	—			
„ Hrn. Kreisdir. Hirsch in Grünberg: für Porto und Schreibmat.	10	11	—			
„ Hrn. Kreisdir. Wilde in Namslau: für Porto und Schreibmat.	8	6	—			
„ Hrn. Kreisdir. Beckmann in Neisse: für Bücher und Büchereinband . . .	9	15	—			
„ Porto	6	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. Drenkmann in Glatz: für Porto und Schreibmat.	7	25	—			
„ Hrn. Kreisdir. Fritze in Rybnik: für Porto	1	15	—	67	24	—
15. Bezirksdirectorium Holstein.						
An Hrn. Bezirksdir. Claussen in Oldenburg: für Porto und Schreibmat.	13	15	—			
„ Hrn. Kreisdir. Conn in Altona: für Porto und Schreibmat.	6	4	—			
„ Hrn. Kreisdir. Ruge in Heide: für Porto und Schreibmat.	6	—	—	25	19	—
16. Kreis Lübeck.						
An Hrn. Kreisdir. Gottschalk in Lübeck: für Porto	—	7	—	—	7	—
17. Kreis Schleswig.						
An Hrn. Kreisdir. Lehmann in Rendsburg: für Porto	2	15	—	2	15	—
Latus .	—	—	—	5016	1	10

Vereins-Rechnung. **Ausgabe.**	℔	sgr	₰	℔	sgr	₰
Transport .	—	—	—	5016	1	10
III. An die Gehülfen-Unterstützungs-Casse.						
Von 1387 Mitgliedern pro 1864	693	15	—			
„ 25 Mitgliedern pro 1863	12	15	—	706	—	—
Summa der Ausgaben .	—	—	—	5722	1	10
Abschluss.						
Geld-Einnahme	—	—	—	5673	26	6
Geld-Ausgabe	—	—	—	5722	1	10
Weniger Einnahme .	—	—	—	48	5	4

Dieses Deficit ist durch die Vereins-Capital-Casse gedeckt und dort in Ausgabe gestellt worden.

Otto Eder,
d. Z. Cassenverwalter.

Revidirt und richtig befunden.

Faber.

Einnahme der General-Casse im Jahre 1864.

Namen der Bezirke.	Zahl der gelieferten Archive	Zahl der Mitgl.	Vereins-Casse. ℔	sgr	₰	Vereins-Capital-Casse. ℔	Gehülfen-Unterstützungs-Casse. ℔	sgr	₰	Allgemeine Unterstützungs-Casse. ℔	sgr	₰	Brandes- und Wackenroder-Stiftung. ℔	sgr		Anderweite Cassen. ℔	sgr		Summa der Einnahme. ℔	sgr	₰
am Rhein	137	136	540	—	—	30	33	25	—	2	24	—	—	—		—	—		606	19	—
Westphalen	158	157	635	—	—	12	76	18	9	5	—	—	—	—		—	—		728	18	9
Hannover	154	154	621	21	5	12	72	19	—	78	12	—	—	—		—	—		784	22	5
Braunschweig	43	43	172	—	—	4	34	—	—	7	15	—	—	—		—	—		217	15	—
Mecklenburg	54	53	213	21	—	2	84	10	—	5	10	—	—	—		—	—		305	11	—
Bernburg-Eisleben	95	94	378	20	—	6	48	5	—	3	5	—	—	—		—	—		436	—	—
Kurhessen	74	71	286	6	—	10	22	15	8	11	—	3	2	—	W.	—	—		331	21	11
Thüringen	143	143	573	5	—	16	75	22	—	4	—	—	—	—		—	—		668	27	—
Sachsen	115	113	468	15	—	10	172	25	—	13	20	—	—	—		—	10	Dr. M.	665	10	—
der Marken	133	133	510	5	—	14	281	25	8	14	5	—	—	—		4	—	Ph. germ.	824	5	8
Pommern	36	36	144	—	—	4	25	15	—	5	5	—	—	—		—	—		178	20	—
Preussen	54	54	210	12	—	6	23	26	—	—	—	—	—	—		—	—		240	8	—
Posen	53	53	212	—	—	8	16	15	4	—	—	—	—	—		—	—		236	15	4
Schlesien	98	97	388	—	—	16	54	4	—	5	20	—	—	—		—	—		463	24	—
Holstein	42	42	163	6	—	10	20	10	—	—	—	—	3	—		—	—		196	16	—
Lübeck	11	11	40	10	—	4	2	10	—	—	—	—	—	—		—	—		46	20	—
Schleswig	5	5	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—		20	—	—
Ausserord. Einnahme	—	—	96	25	1	—	25	25	6	—	—	—	—	—		—	—		122	20	7
	1405	1395	5673	26	6	164	1071	1	11	155	26	3	5	—		4	10		7074	4	8

Abrechnung über das Vereins-Capital des Apotheker-Vereins in Norddeutschland für das Jahr 1864.

				Belegte Capitalien.			Baar.		
I. Einnahme.				ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰
A. Bei Ablegung der Rechnung für das Jahr 1863 betrug das *Corpus bonorum*				—	—	—	13944	10	—	463	20	3
B. An Zinsen: von 12000 ℛ Hypothek auf der Kuntze'schen Apotheke in Berlin	12 Monate.		4½ Proc.	540	—	—						
500 „ Magdeb.-Halberst. Eisenb.-Prior.	12	„	4 „	20	—	—						
200 „ Cöln-Mind. Eisenb.-Prior.	12	„	4 „	8	—	—						
200 „ Preuss. Staats-Anleihe	12	„	4½ „	9	—	—						
200 „ „ „	12	„	4 „	8	—	—						
100 „ Preuss. Landrentenbrief	12	„	4 „	4	—	—						
700 fl. Oestreich. National-Anleihe	12	„	5 „	22	3	6						
2500 Francs Oestr.-Franz. Eisenb.-Prior.	12	„	3 „	20	4	—						
C. Coursdifferenz beim Ankauf von 200 ℛ Preuss. Staatsanl. v. J. 1852 Lit. C. No. 5316				—	—	—	—	—	—	631	7	6
D. Eintrittsgelder neuer Mitglieder				—	—	—	—	—	—	8	22	6
E. Im Laufe des Jahres wurden belegt laut Ausgabe B.				—	—	—	200	—	—	164	—	—
							14144	10	—	1267	20	3
II. Ausgabe.												
A. An Portovorlägen	2 ℛ 18 sgr 6 ₰											
B. „ belegten Capitalien: Preuss. Staatsanl. v. 1852 Lit. C. No. 5316	200 „ — „ — „											
C. Fällige Zinsen beim Ankauf desselben	1 „ 2 „ — „											
D. Einholen neuer Coupons zu 2500 Frcs. Oesterr.-Fr. Prior.	— „ 15 „ — „											
E. Verwaltung der Vereins-Capital-Casse	25 „ — „ — „											
F. Vorschuss zur Pharm. germ. an Hrn. Dir. Danckwortt	200 „ — „ — „											
G. Zuschuss zur Vereins-Casse	48 „ 5 „ 4 „									477	10	10
	Bestand			—	—	—	14144	10	—	790	9	5

Dr. Friedrich Meurer.

Verzeichniss der im Jahre 1864 dem Vereine beigetretenen Mitglieder.

	₰	₰
Bezirk am Rhein.		
Kreis Cöln. Hr. Ap. van Garsen in Cöln	2	
„ Bonn. Hr. Ap. Dr. Sternau in Andernach . . .	2	
„ Duisburg-Essen. HH. Ap. Pickhard in Mühlheim, Sabel in Essen, Dr. Rebling das., Grevel in Steele, Wulkow in Ruhrort	10	
„ Schwelm. Hr. Ap. Lampe in Wermelskirchen . .	2	
„ St. Wendel. HH. Ap. Berking in Saarlouis, Girskausen in Neuenkirchen	4	
„ Wesel. HH. Ap. Maubach in Wesel, v. Gimborn in Emmerich, Rauch das., Schmithals in Büderich, Enk	10	30
Bezirk Westphalen.		
Kreis Ruhr. Hr. Ap. Gödecke in Langendeer	2	
„ Herford. HH. Ap. Sonneborn in Spenge, Smit in Enge, Dr. Schreiber in Bielefeld, Ziegeler in Bergholzhausen	8	
„ Lippe. Hr. Bertholt in Barntrup	2	12
Bezirk Hannover.		
Kreis Hannover. HH. Drog. Bengen in Hannover, Ap. Wehrsen das.	4	
„ Lüneburg. Hr. Ap. Zeddies in Gartung	2	
„ Oldenburg. HH. Ap. Friedhof in Oldenburg, Harms in Heppens	4	
„ Ostfriesland. Hr. Ap. Kittel in Dornum	2	12
Bezirk Braunschweig.		
Kreis Braunschweig. HH. Ap. Brautlecht in Wendenburg, Dr. Gerhard in Wolfenbüttel	4	4
Bezirk Mecklenburg.		
Kreis Güstrow. Hr. Ap. Holland in Güstrow	2	2
Bezirk Bernburg-Eisleben.		
Kreis Bernburg. Hr. Ap. Strucke	2	
„ Bobersberg. Hr. Ap. Euchler in Pförten	2	
„ Dessau. Hr. Ap. Kahleiss in Radegast.	2	6
Latus .	—	66

Vereins-Capital-Casse.	₰	₰
Transport .	—	66
Bezirk Kurhessen.		
Kreis Herford. Hr. Ap. Siebert in Frohnhausen . . .	2	
„ Hanau. HH. Ap. Weber in Selbold, Stamm in Steinau.	4	
Kreis Cassel. Hr. Ap. Brock in Cassel	2	
„ Corbach. Hr. Ap. Schütz in Wildungen	2	10
Bezirk Thüringen.		
Kreis Coburg. Hr. Ap. Heil in Coburg	2	
„ Eisenach. Hr. Ap. Keydell in Gerstungen . . .	2	
„ Erfurt. Hr. Ap. Bohler in Langensalza	2	
„ Gera. Hr. Ap. Bodenhausen in Wurzbach . . .	2	
„ Jena. HH. Ap. Dr. Bertram in Apolda, Staffel in Münchenbernsdorf.	4	
„ Sondershausen. HH. Ap. Vogt in Gross-Ehrich, Reif in Keula.	4	16
Bezirk Sachsen.		
Kreis Dresden-Neustadt. HH. Ap. Liebe in Dresden, Drog. Dr. Lubold das.	4	
„ Dresden-Altstadt. Hr. Ap. Kriebel in Hohnstein	2	
„ Leipzig. Hr. Ap. Schubert in Leipzig	2	
„ Leipzig-Erzgebirge. Hr. Ap. Häpe in Chemnitz	2	10
Bezirk der Marken.		
Kreis Königsberg. Hr. Ap. Lämmerhirt in Cüstrin . .	2	
„ Arnswalde. HH. Ap. Marquart in Woldenberg, Rost in Pyritz.	4	
„ Berlin. Hr. Ap. v. Geesnar in Berlin	2	
„ Magdeburg. HH. Ap. Claus in Egeln, Schwabe in Erxleben	4	
„ Stendal. Hr. Ap. Krocher in Jerichow.	2	14
Bezirk Pommern.		
Kreis Stralsund. HH. Ap. Schenk in Greifswald, Katerbau in Anklam	4	4
Bezirk Preussen.		
Kreis Angerburg. HH. Ap. Kichler in Dalkehmen, Bernecker in Gumbinnen	4	
„ Elbing. Hr. Ap. Förster in Thiergart	2	6
Latus .	—	126

Vereins-Capital-Casse.

	₰	₰
Transport .	—	126
Bezirk Posen.		
Kreis Bromberg. Hr. Ap. Jacobsohn in Bromberg . .	2	
„ Lissa. HH. Ap. Fuchs in Lissa, Wimmer das. .	4	
„ Posen. Hr. Ap. Krause in Schmiegel	2	8
Bezirk Schlesien.		
Kreis Görlitz. HH. Ap. Chausry in Kupferberg, Dunkel in Hirschberg, Knobloch in Lüben, Muche in Friedeberg	8	
„ Reichenbach. Hr. Ap. Hirsche in Landeck. . .	2	
„ Rybnik. HH. Ap. Knop in Loslau, Weidlich in Ratibor, Ventzky in Beuthen	6	16
Bezirk Holstein.		
Kreis Heide. Hr. Ap. Sonnielsen in Heide	2	
„ Reinfeld. HH. Agent Reneck in Neumünster, Ap. Riedel in Kiel	4	
„ Altona. HH. Ap. Höpner in Altona, Blutegelhändler Oettinger in Hamburg	4	10
Kreis Lübeck.		
HH. Ap. Pfaff in Lübeck, Griese das.	4	4
Summa .	—	164

Rechnung
der
Gehülfen-Unterstützungs-Casse pro 1864.

	Nominal-Werth. ℛ	sgr	₰	Werth in Rechnung gestellt. Pr. Cour. ℛ	sgr	₰
Corpus bonorum.						
1) Königl. Preuss. Staats-Schuldscheine Lit. F. vom Jahre 1842 à 3½ Proc.:						
No. 68,303, 100 Thlr.						
„ 68,304, 100 „						
„ 68,305, 100 „						
„ 68,306, 100 „						
„ 129,108, 100 „						
„ 132,555, 100 „						
„ 182,428, 100 „						
„ 182,429, 100 „						
„ 207,131, 100 „						
„ 207,132, 100 „						
„ 207,133, 100 „						
Desgl. Lit. G. „ 16,148, 50 „						
in Summa	1150	—	—	1150	—	—
2) Fürstl. Schaumburg-Lippesche Schuldverschreibung vom Jahre 1841 à 4 Prc.:						
Lit. B. No. 10. 500 Thlr.						
„ C. „ 109. 100 „						
in Summa	600	—	—	600	—	—
3) Fürstl. Lippe'sche Landcasse in Detmold à 3½ Prc:	1000	—	—	1000	—	—
4) Staats-Anleihe der Stadt Lübeck à 4 Prc., No. 860 u. No. 1972 à 500 Thlr.	1000	—	—	1000	—	—
5) Meier Reue in Evenhausen	1000	—	—	1000	—	—
6) Freimaurer-Loge in Bernburg.....	750	—	—	750	—	—
7) Rendant Schönichen in Bernburg ...	1000	—	—	1000	—	—
8) Kaufmann Tölcke in Oerlinghausen	2000	—	—	2000	—	—
9) Königl. Preuss. Prämien-Anleihe vom Jahre 1855 à 3½ Prc. Ser. 670. No. 66,901—66,905 à 100 Thlr.....	500	—	—	500	—	—
10) Königl. Sächsische Staats-Anleihe vom Jahre 1855						
Ser. I. No. 8628 à 4 Prc. 500 Thlr.						
„ „ 9101 „ 500 „						
„ „ 9890 „ 500 „						
„ „ 9956 „ 500 „						
in Summa	2000	—	—	2000	—	—
11) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1855, Lit. A. No. 2497 à 4½ Prc.	1000	—	—	1000	—	—
Latus...	—	—	—	12000	—	—

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	Nominal-Werth.			Werth in Rechnung gestellt. Pr. Cour.		
	ℛ℔	sgr	₰	ℛ℔	sgr	₰
Transport...	—	—	—	12000	—	—
12) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1855, Lit. B. No. 5062.....	500	—	—	500	—	—
13) Kaiserl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc. No. 8907 und 94,219 à 1000 fl., angekauft à 84 Prc.....	fl. 2000	—	—	1120	—	—
14) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1857, Lit. A. No. 1907 à 4½ Prc.	1000	—	—	1000	—	—
15) 1 Berliner Stadt-Obligation à 84 Prc.	100	—	—	84	—	—
16) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1856, Lit. B. No. 2263 à 4½ Prc.	500	—	—	500	—	—
17) Desgl. vom J. 1854, Lit. B. No. 3007	500	—	—	500	—	—
18) Kaiserl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc., No. 105,506, 216,373, 267,125 à 1000 fl., angekauft à 85 Prc.....	fl. 3000	—	—	1700	—	—
19) Lemberger Grundentlastungs-Fond, No. 3539 à 5 Prc., angekauft à 97 Prc.	fl. 500	—	—	263	10	—
20) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1853, Lit. A. No. 1704, angekauft à 94½ Prc.....	1000	—	—	945	—	—
21) Königl. Preuss. Staatsschuldscheine à 3½ Prc., Lit. A. No. 56,582, angekauft à 88 Prc.....	1000	—	—	880	—	—
22) Pharmaceut Knoll in Crossen	20	—	—	20	—	—
23) Königl. Preuss. Staatsschuldscheine à 3½ Prc., Lit. A. No. 61,509, angekauft à 89⅔ Prc.....	1000	—	—	896	20	—
24) Königl. Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1853, Lit. B. No. 1682, angekauft à 99 13/24 Prc.....	500	—	—	497	21	3
25) Desgl. Lit. B. No. 1832. à 99 13/24 Prc.	500	—	—	497	21	3
26) Königl. Preuss. Staatsschuldscheine à 3½ Prc., Lit. B. No. 20,537, à 89⅞...	500	—	—	449	11	—
27) Desgl. Lit. A. No. 65,401, angekauft à 89¾ Prc.....	1000	—	—	897	15	—
Summa...	—	—	—	22751	8	6

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	*Activa.* Baar.					
	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Einnahme.						
Tit. I. Bestand der vorjährigen Rechnung	—	—	—	380	26	6
S. p. s.	—	—	—	380	26	6
„ II. Defecte.						
„ III. Reste. — Rückständige Zinsen v. Rendant Schönichen in Bernburg für 6 Jahre und zwar pr. Februar 1859 bis 1865 incl.						
„ IV. Zurückgezahlte Capitalien. — Auf das unter dem 25. Septbr. 1860 an den Pharmaceut. Knoll in Crossen dargeliehene Capital von 100 ℛ, als 4te Abschlagszahlung	—	—	—	20	—	—
S. p. s.	—	—	—	20	—	—
Tit. V. Zinsen.						
1) Zinsen von der Loge in Bernburg von 750 ℛ à 4 Prc. pr. 26. April $18^{63}/_{64}$ ..	—	—	—	30	—	—
2) Desgl. vom Meier Reue in Evenhausen von 1000 ℛ à 4 Prc. pro 1. April $18^{63}/_{64}$	—	—	—	40	—	—
3) Desgl. von der Landcasse in Detmold von 1000 ℛ à $3^1/_2$ Prc. pr. 26. April $18^{63}/_{64}$	—	—	—	35	—	—
4) Desgl. von J. B. Tölcke in Oerlinghausen von 2000 ℛ à 4 Prc. pr. 1. Juni $18^{63}/_{64}$	—	—	—	80	—	—
5) Halbjährige Zinsen von 500 fl. Oesterr. Grundentlastungs-Fonds à 5 Proc., $12^1/_2$ fl. pr. 1. Mai 1864 à $85^3/_4$ Prc.	—	—	—	7	4	4
Desgl. $12^1/_2$ fl. pr. 1. Nov. à $85^1/_2$ Prc.	—	—	—	6	28	6
6) Zinsen von 1000 fl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc. pr. 1. Octbr. $18^{63}/_{64}$ 50 fl. à $96^3/_4$ Prc.	—	—	—	32	7	6
7) Desgl. von 4000 fl. Oesterr. National-Anleihe à 5 Prc. pr. 1. Jan. $18^{64}/_{65}$, 200 fl. à $96^3/_4$ Prc.	—	—	—	129	—	—
8) Desgl. von 500 ℛ Preuss. Staats-Anleihe vom Jahre 1856, Lit. B. No. 2263 à $4^1/_2$ Prc. pro 2. Jan. $18^{64}/_{65}$	—	—	—	22	15	—
9) Desgl. von 1000 ℛ Preuss. Staats-Schuldscheine à $3^1/_2$ Proc. Lit. A. No. 61509 pr. 1864	—	—	—	35	—	—
10) Desgl. von 1000 ℛ Preuss. Staatsschuldscheine, Lit. A. No. 56,582, pro 1864	—	—	—	35	—	—
11) Desgl. von 1150 ℛ Preuss. Staatsschuldscheine à $3^1/_2$ Prc. pro 1864 ...	—	—	—	40	7	6
Latus ...	—	—	—	493	2	10

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	*Activa.*			*Baar.*		
	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport...	—	—	—	493	2	10
12) Zinsen von 600 ℛ Bückeburg. Schuldverschreibungen à 4 Prc. pr. 1864...	—	—	—	24	—	—
13) Desgl. von 100 ℛ Berliner Stadt-Obligationen No. 3849 à $3\frac{1}{2}$ Prc. pr. 1864	—	—	—	3	15	—
14) Desgl. von 2000 ℛ Königl. Sächsischer Staats-Anleihe à 4 Prc. pr. 1864	—	—	—	80	—	—
15) Desgl. von 1000 ℛ Lübecker Staats-Anleihe à 4 Prc. pro 1864.....	—	—	—	40	—	—
16) Desgl. von 500 ℛ Preuss. Prämien-Anleihe, Ser. 670. No. 66901—905 à $3\frac{1}{2}$ Prc. pro 1. April 1864	—	—	—	17	15	—
17) Desgl. von 500 ℛ Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1854, Lit. B. No. 3007 à $4\frac{1}{2}$ Prc. pr. 1. Octbr. $18\frac{63}{64}$.....	—	—	—	22	15	—
18) Desgl. von 1000 ℛ Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1855, Lit. A. No. 2497 à $4\frac{1}{2}$ Prc. pr. 1. Octbr. $18\frac{63}{64}$.....	—	—	—	45	—	—
19) Desgl. von 500 ℛ Preuss. Staats-Anleihe von 1855, Lit. B. No. 5062 à $4\frac{1}{2}$ Prc. pr. 1. Octbr. $18\frac{63}{64}$.....	—	—	—	22	15	—
20) Desgl. von 1000 ℛ Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1853, Lit. A. No. 1704 à 4 Prc. pr. 1. Octbr. $18\frac{63}{64}$.....	—	—	—	40	—	—
21) Desgl. von 1000 ℛ Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1857, Lit. A. No. 1907 à $4\frac{1}{2}$ Prc. pr. 1. Octbr. $18\frac{63}{64}$.....	—	—	—	45	—	—
22) Desgl. von 500 ℛ Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1853, Lit. B. No. 1832 à 4 Prc. pr. 1. Octbr. $18\frac{13}{64}$	—	—	—	20	—	—
23) Desgl. von 500 ℛ Preuss. Staats-Anleihe v. Jahre 1853, Lit. B. No. 1682 à 4 Prc. pr. 1. Octbr. $18\frac{63}{64}$.....	—	—	—	20	—	—
24) Desgl. von 1000 ℛ Preuss. Staats-Schuldscheine, Lit. A. No. 65,401 à $3\frac{1}{2}$ Prc. pr. 1864.....	—	—	—	35	—	—
25) Desgl. von 500 ℛ. Lit. B. No. 20537 à $3\frac{1}{2}$ Prc. pr. 1864	—	—	—	17	15	—
Summa...	—	—	—	925	17	10
Tit. VI. Ausserordentliche Einnahme.						
An ausserordentlicher Einnahme laut Anlage A.....	—	—	—	1126	1	11
S. p. s.	—	—	—	1126	1	11
Tit. VII. Gewöhnliche Einnahme.						
Von 1387 Mitgliedern à 15 *sgr* vom Jahre 1864	—	—	—	693	15	—
An rückständigen Beiträgen vom Jahre 1863 für 25 Mitgl. à 15 *sgr*	—	—	—	12	15	—
Summa...	—	—	—	706	—	—

Gehülfen-Unterstützungs-Casse.	*Activa.*			*Baar.*		
	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Recapitulation der Einnahme.						
Bestand des *Corpus bonorum*	22771	8	6			
Hiervon ab an zurückgezahlten Capitalien	20	—	—			
bleiben...	22751	8	6			
Tit. I. Bestand der vorjährigen Rechnung	—	—	—	380	26	6
„ II. Zurückbezahlte Capitalien	—	—	—	20	—	—
„ V. Zinsen	—	—	—	925	17	10
„ VI. Ausserordentliche Einnahme	—	—	—	1126	1	11
„ VII. Gewöhnliche Einnahme	—	—	—	706	—	—
Summa...	22751	8	6	3158	16	3
Ausgaben.						
Tit. I. An Unterstützungen wurden im Jahre 1864 laut Anlage B. verausgabt	—	—	—	2130	—	—
S. p. s.	—	—	—	2130	—	—
Tit. II. Ausserordentliche Ausgaben.						
1) Porto für Brief- und Geldsendungen an die Herren Vereinsbeamten u. Gehülfen	—	—	—	10	15	—
2) für Copialien und Schreibmaterialien, Briefcouverts etc.	—	—	—	4	10	—
3) An den Banquier in Lemberg für Besorgung neuer Zinscoupons zu 500 fl. Oesterr. Grundentlastungs-Fonds, für Stempel, Porto, Provision etc. etc.	—	—	—	2	20	5
Summa...	—	—	—	17	15	5
Tit. III. Ausgeliehene Capitalien. Keine.						
Recapitulation der Ausgaben.						
Tit. I. Unterstützungen	—	—	—	2130	—	—
„ II. Ausserordentliche Ausgaben	—	—	—	17	15	5
Summa...	—	—	—	2147	15	5
Abschluss.						
Die Einnahme pro 1864 betrug	22751	8	6	3158	16	3
Die Ausgaben betrugen	—	—	—	2147	15	5
Mithin ein Cassenbestand von...	22751	8	6	1011	—	10
Am Schlusse der Rechnung pro 1864 betrug das *Status bonorum*:						
a) an Activa	22751	8	6			
b) „ Baar	—	—	—	1011	—	10

Lemgo, den 1. Mai 1865.

Overbeck.

Anlage A.

Verzeichniss

der

ausserordentlichen Beiträge für die Gehülfen-Unterstützungs-Casse vom Jahre 1864.

		ℳ	₰	₰
	A. Von Nichtmitgliedern des Vereins.			
1	Von dem Hamburg-Altonaer Apotheker-Verein	50	—	—
2	Von dem Apotheker-Verein im Erzgebirge	15	—	—
3	„ „ Hrn. Administrator Wierz, z. Z. in Brühl bei Bonn	2	—	—
	Durch Hrn. Med.-Rath Bley empfangen:			
4	Von dem Pharmac. Hrn. Trommsdorff in Langensalza . .	1	—	—
5	„ „ „ „ Alfred Dux in Braubach . . .	1	—	—
6	„ „ „ „ A. G. Scharf in Höchst	1	—	—
	=	70	—	—
	B. Summarisches Verzeichniss der ausserordentlichen Beiträge für die Gehülfen-Unterstützungs-Casse von den Mitgliedern des Vereins.			
	Aus den Bezirken:			
1	am Rhein	33	25	—
2	Westphalen	76	18	9
3	Hannover	72	19	—
4	Braunschweig	34	—	—
5	Mecklenburg	84	10	—
6	Bernburg-Eisleben	48	5	—
7	Kurhessen	22	15	8
8	Thüringen	75	22	—
9	Sachsen	172	25	—
10	der Marken	281	25	8
11	Pommern	25	15	—
12	Preussen	23	26	—
13	Posen	16	15	4
14	Schlesien	54	4	—
15	Holstein	20	10	—
16	Lübeck	2	10	—
	Ferner ist nachträglich pr. 1868 noch eingegangen: aus dem Kreise Sondershausen	10	25	6
	Summa .	1056	1	11
	Recapitulation der ausserordentlichen Einnahme:			
	A. Von Nichtmitgliedern des Vereins . .	70	—	—
	B. Von Mitgliedern des Vereins	1156	1	11
	Summa .	1126	1	11

Anlage B.

Im Jahre 1864 wurden folgende Unterstützungen bewilligt:

No.		ℛ	sgr	₰
1	Für Albarus in Angerburg	60	—	—
	als Restzahlung nachträgl. pro 1863 noch	5	—	—
2	„ Breckenfelder in Dargun	100	—	—
3	„ Bräunert in Bischowitz	80	—	—
4	„ Bahl in Güstrow	60	—	—
5	„ Büge in Lobsens	60	—	—
6	„ Croweke in Schlawe	80	—	—
7	„ Diedrich in Kellinghausen	60	—	—
8	„ Diecks in Schwarme bei Verden . . .	50	—	—
	„ Denselben zu einer Cur in der Heil-Anstalt zu Ostemburg bei Oldenburg	50	—	—
9	„ Elsner in Posen	50	—	—
10	„ Görnemann in Jerichow bei Genthin .	50	—	—
11	„ Graf in Cölln bei Meissen	50	—	—
12	„ Hintzmann in Teterow	50	—	—
13	„ Hesse in Dresden	25	—	—
14	„ Ibener in Düben	85	—	—
15	„ Keller in Haynau in Schlesien . . .	100	—	—
16	„ Mertin in Paderborn	80	—	—
17	„ Müller in Krappitz	40	—	—
18	„ Niedt in Chemnitz	30	—	—
19	„ Neumann in Goldap	50	—	—
20	„ Otto jetzt in Berlin	60	—	—
	Ausserdem hat derselbe noch in Sagan erhalten	15	—	—
21	„ Rehfeld in Güntersberge am Harz . .	60	—	—
22	„ Ravenstein in Anger bei Leipzig . .	50	—	—
23	„ Stephan in Berlin	50	—	—
24	„ Schwarz in Bernburg	100	—	—
25	„ Schiffer in Essen	85	—	—
26	„ Schellhorn in Frauenstein	85	—	—
27	„ Schumann in Pottschappel bei Dresden	50	—	—
28	„ Seyffert in Vorsfelde	50	—	—
29	„ Sturm in Prechlau	75	—	—
30	„ Vogt in Nenndorf	100	—	—
31	„ Wolf in Schwalenberg	75	—	—
32	Zur Disposition des Unterstützungs-Vereins in Berlin	60	—	—
	Summa .	2130	—	—

Abrechnung der General-Casse mit der

Einnahme.

		Rthl.	sgr.	pf.	Rthl.	sgr.	pf.
	Bezirk am Rhein.						
Kreis	Cöln	3	—	—			
„	Bonn	14	10	—			
„	Düsseldorf	1	—	—			
„	Elberfeld	8	15	—			
„	Schwelm	2	—	—			
„	St. Wendel	4	—	—			
„	Trier	1	—	—			
					33	25	—
	Bezirk Westphalen.						
Kreis	Ruhr	19	10	—			
„	Herford	4	—	—			
„	Lippe	20	—	—			
„	Arnsberg	3	1	—			
„	Siegen	9	—	—			
„	Münster	10	27	9			
„	Minden	10	10	—			
					76	18	9
	Bezirk Hannover.						
Kreis	Hannover	2	6	—			
„	Harburg	11	—	—			
„	Hildesheim	6	—	—			
„	Hoya-Diepholz	4	—	—			
„	Lüneburg	4	24	—			
„	Oldenburg	5	—	—			
„	Osnabrück	8	15	—			
„	Ostfriesland	13	—	—			
„	Stade	18	4	—			
					72	19	—
	Bezirk Braunschweig.						
Kreis	Braunschweig	24	—	—			
„	Blankenburg	6	—	—			
„	Goslar	4	—	—			
					34	—	—
	Bezirk Mecklenburg.						
Kreis	Rostock	22	—	—			
„	Güstrow	33	—	—			
„	Schwerin	19	—	—			
„	Stavenhagen	10	10	—			
					84	10	—
	Bezirk Bernburg-Eisleben.						
Kreis	Bernburg	7	5	—			
„	Halle	16	—	—			
„	Bobersberg	1	—	—			
„	Dessau	2	—	—			
„	Naumburg	3	—	—			
	Latus	29	5	—	301	12	9

Gehülfen-Unterstützungs-Casse vom Jahre 1864.

Ausgabe.	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Bezirk am Rhein.						
Pension an Schiffer in Essen	85	—	—	85	—	—
Bezirk Westphalen.						
Pension an Merten in Paderborn . . .	80	—	—	80	—	—
Bezirk Hannover.						
Pension an Diek in Schwarme	50	—	—	50	—	—
Bezirk Braunschweig.						
Vacat.						
Bezirk Mecklenburg.						
Vacat.						
Bezirk Bernburg-Eisleben.						
Vacat.						
Latus .	—	—	—	215	—	—

Gehülfen-Unterstützungs-Casse. **Einnahme.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	29	5	—	301	12	9
Kreis Eisleben	14	—	—			
„ Eilenburg	3	—	—			
Ap. Werner in Dommitzsch zur Pensions-Casse	2	—	—	48	5	—
Bezirk Kurhessen.						
Kreis Hersfeld	4	—	—			
„ Hanau	18	15	8	22	15	8
Bezirk Thüringen.						
Kreis Altenburg	7	—	—			
„ Coburg	15	6	—			
„ Erfurt	15	—	—			
„ Gera	6	—	—			
„ Jena	6	12	—			
„ Saalfeld	8	—	—			
„ Sondershausen	8	4	—			
„ Weimar	10	—	—	75	22	—
Bezirk Sachsen.						
Kreis Dresden-Neustadt	96	10	—			
„ Dresden-Altstadt	10	20	—			
„ Freiberg	5	—	—			
„ Lausitz	13	15	—			
„ Grimma	15	1	—			
„ Leipzig	18	9	—			
„ Leipzig-Erzgebirge	10	—	—			
„ Voigtland	4	—	—	172	25	—
Bezirk der Marken.						
Kreis Königsberg	7	—	—			
„ Angermünde	8	5	—			
„ Frankfurt	1	10	—			
„ Arnswalde	1	10	8			
„ Berlin	219	—	—			
„ Charlottenburg	27	10	—			
„ Magdeburg	8	10	—			
„ Stendal	9	10	—	281	25	8
Bezirk Pommern.						
Kreis Stralsund	11	—	—			
„ Stettin	14	15	—	25	15	—
Latus .	—	—	—	928	1	1

General - Casse. **Ausgabe.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	—	—	—	215	—	—
Bezirk Kurhessen.						
Pension an Vogt in Nenndorf	100	—	—	100	—	—
Bezirk Thüringen.						
Vacat.						
Bezirk Sachsen.						
Pension an Schumann in Pottschappel .	50	—	—			
„ „ Graf in Cöln	50	—	—			
„ „ Ibener in Düben	85	—	—			
„ „ Hesse in Dresden	25	—	—			
„ „ Niedt in Chemnitz	30	—	—			
„ „ Ravenstein in Anger . . .	50	—	—			
„ „ Schellhorn in Frauenstein .	85	—	—	375	—	—
Bezirk der Marken.						
Pension an Crowecke in Schlawe . . .	80	—	—			
„ „ Stephan in Berlin	50	—	—			
„ „ Otto in Berlin	60	—	—			
Apotheker-Verein in Berlin	60	—	—	250	—	—
Bezirk Pommern.						
Vacat.						
Latus .	—	—	—	940	—	—

Gehülfen-Unterstützungs-Casse. **Einnahme.**	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport .	—	—	—	928	1	1
Bezirk Preussen.						
Kreis Königsberg	6	—	—			
„ Angerburg	6	—	—			
„ Elbing	11	26	—	23	26	—
Bezirk Posen.						
Kreis Bromberg	16	—	—			
„ Posen	—	15	4	16	15	4
Bezirk Schlesien.						
Kreis Namslau	7	19	—			
„ Breslau	4	—	—			
„ Görlitz	10	—	—			
„ Creuzburg	2	—	—			
„ Neisse	3	20	—			
„ Grünberg	22	25	—			
„ Reichenbach	4	—	—	54	4	—
Bezirk Holstein.						
Kreis Altona	7	—	—			
„ Reinfeld	13	10	—	20	10	—
Kreis Lübeck.						
Kreis Lübeck	2	10	—	2	10	—
Summa .	—	—	—	1045	6	5
Beitrag der Vereins-Casse von 1387 Mitgl. vom Jahre 1864 à 15 Sgr.	—	—	—	693	15	—
Beitrag vom Jahre 1863 von 1 Mitgl. aus Kreis Emmerich	—	15	—			
19 Mitgl. aus Kreis Sondershausen à 15 Sgr.	9	15	—			
5 „ „ „ Schleswig à 15 Sgr. . .	2	15	—	12	15	—
Ferner: freiwillige Beiträge der Mitgl. des Kreises Sondershausen von 1863 . .	—	—	—	10	25	6
Beitrag des Erzgebirgischen Apotheker-Vereins	—	—	—	15	—	—
Summa .	—	—	—	1777	1	11

General - Casse. **Ausgabe.**								
				ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
			Transport .	—	—	—	940	—	—
			Bezirk Preussen.						
Pension	**an**	Neumann		50	—	—			
„	„	Albanus für 1863 Decbr. . .		5	—	—			
„	„	denselben für 1864		60	—	—			
					—	—	115	—	—
			Bezirk Posen.						
Pension	**an**	Sturm in Pechlau		75	—	—			
„	„	Büge in Lobsens		60	—	—			
„	„	Elsner in Posen		50	—	—			
					—	—	185	—	—
			Bezirk Schlesien.						
Pension	**an**	Braenert in Bischwitz . . .		80	—	—			
„	„	Otto in Sagan		15	—	—			
„	„	Müller in Krappitz		40	—	—			
					—	—	135	—	—
			Bezirk Holstein.						
Pension	**an**	Diederich in Kellinghusen .		60	—	—			
					—	—	60	—	—
			Kreis Lübeck. Vacat.						
			Summa .	—	—	—	1435	—	—
			Abschluss.						
Der Gehülfen-Unterstützungs-Casse sind von der General-Casse zu gewähren				—	—	—	1777	1	11
Hierauf sind bereits gezahlt				—	—	—	1435	—	—
Mithin sind noch zu zahlen . .				—	—	—	342	1	11

Vorstehende 342 Thlr. 2 Sgr. sind mir in Rehme am 9. März ausbezahlt.

Overbeck.

Abrechnung

der

Allgemeinen Unterstützungs-Casse pro 1864.

	℔	sgr	₰
Einnahme.			
I. Zinsen von 2325 ℔ Königl. Preuss. Staats-Schuldscheine à 3½ Proc., 12 Monate	81	11	3
II. Rückprämie der Aachen-Münchener.....	555	28	—
Desgleichen der Colonia	—	20	—
III. Beiträge der Vereins-Mitglieder nach Anlage A.	87	24	3
Summa...	725	23	6
Ausgabe.			
I. Unterstützungen nach Anlage B.....	850	—	—
II. Porto und Schreibmaterial	3	23	6
Summa...	853	23	6

Die Rechnung schliesst ab mit einem Vorschuss des Rechnungsführers von..... 128 ℔

Dazu der Vorschuss aus dem Jahre 1863 ad ..... 11 „ — 139 — —

Das Capital-Vermögen von 2325 ℔ ist in beiden Jahren unverändert geblieben.

Minden, den 1. April 1865.

Faber,
p. t. Rechnungsführer der
Allg. Unterstützungs-Casse.

Anlage A.

Verzeichniss der zur Allgemeinen Unterstützungs-Casse gezahlten freiwilligen Beiträge der Mitglieder im Jahre 1864.

	ℛ	sgr	ℛ	sgr
I. Bezirk am Rhein.				
Kreis Aachen.				
Von Hrn. Baumeister, Ap. in Inden . . .	1	—		
Kreis Elberfeld.				
Von Hrn. Schreiber, Ap. in Wald . . .	1	4	2	4
II. Bezirk Westphalen.				
Kreis Herford.				
Von Hrn. Dr. Otto Aschoff, Ap. in Herford	2	—		
Kreis Münster.				
Von den Herren:				
Wilms, Med.-Ass., Ap. in Münster . . .	1	—		
Homann, Ap. in Nottuln	1	—		
Kreis Minden.				
Von Hrn. Faber, Ap. in Minden	1	—	5	—
III. Bezirk Hannover.				
Kreis Stade.				
Von den Herren:				
Dreves, Ap. in Zeven	1	—		
Hasselbach, Ap. in Dorum	1	—		
Kerstens Fr. Wwe., Ap. in Stade	1	—		
Ruge, Ap. in Neuhaus	1	—		
Kreis Harburg.				
Von den Herren:				
Wicke, Ap. in Tostedt	1	—		
Schultze, Ap. in Jork	1	—		
Kreis Oldenburg.				
Von den Herren:				
Münster, Ap. in Berne	1	—		
Hansmann, Ap. in Atens	1	—		
Müller, Ap. in Jever	1	—		
Kreis Hildesheim.				
Von den Herren:				
Löhr, Ap. in Bockenem	1	—		
Iffland, Ap. in Elze	1	—	11	—
Latus .	—	—	18	4

	Rthlr.	sgr.	Rthlr.	sgr.
Transport .	—	—	18	4
IV. Bezirk Braunschweig.				
Kreis Braunschweig.				
Von den Herren:				
Dr. Gerhard, Ap. in Wolfenbüttel	1	—		
Dr. Herzog, Ap. in Braunschweig	1	—		
Dr. Grote, Ap. das.	1	—		
Mackensen, Hof-Ap. das.	1	—		
Tiemann, Ap. das.	1	—		
Kreis Blankenburg.				
Von den Herren:				
Dannemann, Ap. in Fallersleben	1	—		
Schiller, Ap. in Parbstorff	—	15		
Kreis Goslar.				
Von Hrn. Sievers, Ap. in Salzgitter . . .	1	—	7	15
V. Bezirk Mecklenburg.				
Kreis Güstrow.				
Von den Herren:				
Böttger, Ap. in Sternberg	1	—		
Scheel, Ap. in Teterow	1	10		
Kreis Stavenhagen.				
Von den Herren:				
Schewen, Ap. in Malchin	1	—		
Riek, Ap. in Stavenhagen	1	—		
Fischer, Ap. in Friedland	1	—	5	10
VI. Bezirk Bernburg-Eisleben.				
Kreis Bernburg.				
Von den Herren:				
Dr. Bley, Med.-Rath, Ap. in Bernburg . .	1	—		
Georg Bley, Ap. das.	—	5		
Kreis Eilenburg.				
Von Hrn. Violet, Ap. in Annaburg . . .	2	—	3	5
VII. Bezirk Kurhessen.				
Kreis Hanau.				
Von den Herren:				
Zintgraff, Ap. in Schlüchtern	1	—		
Cöster, Ap. in Neuhoff	1	—		
Rullmann, Ap. in Fulda	1	—		
Dannenberg, Ap. das.	—	15¼		
Kranz, Ap. in Nauheim	1	—		
Beyer, Med.-Ass., Ap. in Hanau	1	—		
Saul, Droguist in Frankfurt a. M.	1	—		
Latus .	6	15¼	34	4

	ℛ	sgr	ℛ	sgr
Transport .	6	15¼	34	4
Kreis Corbach.				
Von den Herren:				
Kümmel, Ap. in Corbach	—	15		
König, Ap. in Adorf	—	15		
Waldschmidt, Ap. in Sachsenhausen . . .	—	15		
Sartorius, Ap. in Corbach	—	15		
Hasenkamp, Ap. in Frankenberg	—	15		
Schütz, Ap. in Wildungen	—	15		
Göllner, Ap. das.	—	15		
Dr. Henke, Hof-Ap. in Arolsen	—	15		
Weidemann, Ap. in Jessberg	—	15	11	¼
VIII. Bezirk Thüringen.				
Kreis Coburg.				
Von Hrn. Hoffmann, Ap. in Römhild . .	1	—		
Kreis Gera.				
Von Hrn. Haspelmacher, Ap. in Greiz . .	1	—		
Kreis Gotha.				
Von Hrn. Krüger, Ap. in Waltershausen .	1	—		
Kreis Sondershausen.				
Von Hrn. Forke, Ap. in Wernigerode . .	1	—	4	—
IX. Bezirk Sachsen.				
Kreis Dresden - Neustadt.				
Von Hrn. Vogel, Ap. in Dresden	5	—		
Kreis Dresden - Altstadt.				
Von den Herren:				
Legeler, Ap. in Stolpen	—	20		
Eder, Ap. in Dresden	1	—		
Huth, Ap. in Radeberg	1	—		
Kreis Leipzig.				
Von den Herren:				
John, Ap. in Leipzig	1	—		
Neubert, Ap. das.	1	—		
Täschner, Ap. das.	1	—		
Martens, Ap. das.	1	—		
Kreis Leipzig - Erzgebirge.				
Von den Herren:				
Gebauer, Ap. in Hohenstein	1	—		
Köhler, Ap. in Glauchau	1	—	13	20
X. Bezirk der Marken.				
Kreis Königsberg.				
Von den Herren:				
Grossmann, Ap. in Barnim	1	—		
Mylius, Ap. in Soldin	1	—		
Geiseler I., Ap. in Königsberg	1	—		
Latus .	3	—	62	24¼

	Rthlr.	sgr	Rthlr.	sgr
Transport .	3	—	62	24½
Kreis Angermünde.				
Von den Herren:				
Weiss, Ap. in Strassburg	1	—		
Osterhold, Ap. in Fürstenwerder	—	15		
Bindemann, Ap. in Oderberg	1	—		
Heinrici, Ap. in Schwedt	1	—		
Bolle, Ap. in Angermünde	1	—		
Kreis Arnswalde.				
Von den Herren:				
Röstel, Ap. in Landsberg	2	—		
Mumme, Ap. in Friedeberg	1	—		
Zippel, Ap. in Arnswalde	1	—		
Kreis Charlottenburg.				
Von Hrn. Brauer, Ap. in Kyritz	1	20		
Kreis Magdeburg.				
Von Hrn. Schnökel, Ap. in Seehausen . .	1	—	14	5
XI. Bezirk Pommern.				
Kreis Stettin.				
Von den Herren:				
Köllner, Ap. in Stolpemünde	1	20		
Wolff, Ap. in Massow	1	15		
Hartmann, Ap. in Wangerin	1	—		
Kreis Stralsund.				
Von Hrn. Biel, Ap. in Greifswald	1	—	5	5
XII. Bezirk Preussen.				
Vacat.				
XIII. Bezirk Posen.				
Vacat.				
XIV. Bezirk Schlesien.				
Kreis Görlitz.				
Von den Herren:				
Fasold, Ap. in Nisky	1	—		
Hallgans, Ap. in Greiffenberg	—	20		
Staberow, Ap. in Görlitz	1	—		
Struve, Ap. daa.	1	—		
Claussy, Ap. in Kupferberg	1	—		
Kreis Kreuzburg.				
Von Hrn. Ap. Finke in Krappitz	1	—	5	20
Summa .	—	—	87	24½

Anlage B.

Gezahlte Unterstützungen im Jahre 1864.

No.		ℛ
1	Ernst, Wwe., in Berlin	20
2	Leonhard, Wwe., in Oeselse	30
3	Hecker, Wwe., in Cöln	20
4	Bernstein, Wwe., in Trier	20
5	Wirth'sche Kinder in Lichtenau	20
6	Schütte, Wwe., in Rotenburg	20
7	Koppel, Wwe., in Bederkesa	25
8	Bachmann, Wwe., in Neubrandenburg	20
9	Warnecke, Wwe., in Rehna	20
10	Schröder, Wwe., daselbst	20
11	Werner, Wwe., in Gerdauen	20
12	Bleisch, Wwe., in Breslau	30
13	Hellwich, Wwe., daselbst	30
14	Scholz, Wwe., daselbst	25
15	Knichala, Wwe., in Rauscha	15
16	Merenski, Wwe., in Breslau	30
17	Werkmeister, Wwe. in Paradies	20
18	Hendel, Wwe., in Reudnitz	20
19	König, Wwe., in Dresden	20
20	Lorenz, Wwe., daselbst	25
21	Schmidt, vormal. Apoth., in Frauenstein	25
22	Stolze, Wwe., in Treuen	20
23	Suppius, Wwe., in Markneuenkirchen	25
24	Gräger, vormal. Apoth., in Halle	50
25	Güterbock, Wwe., in Bibra	20
26	Schet, Wwe., in Ratibor	10
27	Sander, Wwe., in Ichtershausen	25
28	Hartmann, Wwe., in Stralsund	25
29	Senger, Fr. Apoth., in Neidenburg	10
30	Siebert, Fr. Apoth., in Dessau	20
31	Kirsten, Wwe., in Erfurt	25
32	Bath, Wwe., in Fürstenwalde	60
33	Heimbach, Amalie, in Berlin	40
34	Fubel, Wwe., daselbst	20
35	Oehmigke'sche Kinder in Potsdam	25
	Summa	850

Abrechnung der Brandes-Wackenroder-Stiftung pro 1864.

I. Einnahme.

		Belegte Capitalien.						Baar.		
		ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰
A.	Bei Ablegung der Rechnung pro 1863 betrug das *Corpus bonorum*	—	—	—	3950	—	—	259	20	3
B.	An zurückgezahlten Capitalien: Ausgelooste Preuss. Staats-Anleihe de 1852, Lit. D. No. 16249	—	—	—	—	—	—	100	—	—
C.	An Zinsen von 1000 ℛ Preuss. Staats-Anleihe v. 1853. 12 Mon. à 4 Proc.	40	—	—						
	900 „ Cöln-Mind. Prior.-Actien. 12 „ à $4\frac{1}{2}$ „	40	15	—						
	1000 „ „ „ 12 „ à 4 „	40	—	—						
	400 „ Lübecker Staats-Anleihe. 12 „ à 4 „	16	—	—						
	400 „ Preuss. Staats-Schuldscheine. 12 „ à $3\frac{1}{2}$ „	14	—	—						
	200 „ „ „ 9 „ à $4\frac{1}{2}$ „	6	22	6						
	200 „ Preuss. Staats-Anleihe de 1852. 6 „ à 4 „	4	—	—						
	50 „ Braunschw. Landesschuldverschr. 12 „ à 4 „	2	—	—						
		—	—	—	—	—	—	163	7	6
D.	An Beiträgen: Directe Beiträge	20	15	—						
	Erlös aus dem Verkauf der Bilder des Dr. Bley	1	4	—						
	Coursdifferenz beim Ankauf von 2 Preuss. Staats-Anleihe zu $96\frac{1}{2}$ und 98	5	15	—						
		—	—	—	—	—	—	27	4	—
E.	Im Laufe des Jahres 1864 wurden belegt laut Ausgabe A	—	—	—	200	—	—	—	—	—
					4150	—	—	550	1	9

II. Ausgabe.

		Belegte Capitalien. ℛ	sg	₰	Baar. ℛ	sg	₰	ℛ	sg	₰
A. An ausgeliehenen Capitalien: Preuss. Staats-Anleihe de 1852, Lit. D. No. 6689 und 14374 à 4 %.....		200	—	—						
B. Verschiedene Ausgaben:										
Stipendium an Hrn. Ferd. Kurth aus Berlin.....	30 ℛ — sgr — ₰									
„ „ „ Wilh. Richter aus Altherzberg.....	30 „ — „ — „									
„ „ „ Otto Barth aus Dresden.....	30 „ — „ — „									
„ „ „ Kuno Frisch aus Dresden.....	30 „ — „ — „									
„ „ „ Carl Weihhold aus Freiberg.....	30 „ — „ — „									
Fällige Zinsen bei Ankauf der Preuss. Staats-Anleihe.....	2 „ 26 „ — „									
Besorgung neuer Coupons zu 500 ℛ von Cöln-Mind. Priorit.-Actien etc.....	— „ 27 „ 5 „									
Porto für Geld- und Actien-Sendungen.....	1 „ 6 „ 6 „	154	29	11	—	—	—	354	29	11
C. An eingegangenen Capitalien, laut Einnahme B.....		—	—	—	100	—	—	—	—	—
					4050	—	—	195	1	10

Dr. C. Herzog.

Revidirt und richtig befunden.

Oeynhausen, den 7. Mai 1865.

Faber,
Cassen-Director.

Abrechnung der Müller'schen Stiftung pro 1864.

	Belegte Capitalien.						Baar.			
Einnahme.	℔	sg	₰	℔	sg	₰	℔	sg	₰	
A. Bei Ablegung der Rechnung pro 1863 betrug das *Corpus bonorum*	—	—	—	1008	15	—	27	14	6	
B. Zinsen von 6500 Fr. Oestr. Prior.-Obligat. 12 Monate. ..... 195 Fr.	—	—	—	—	—	—	52	—	—	
				1008	15	—	79	14	6	
Ausgabe.										
Verschiedene Ausgaben:										
An Herrn Medicinalrath Dr. Müller in Berlin	25	—	—							
„ Denselben	50	—	—							
Porto für 4 Briefe und Geld	—	15	6				75	15	6	
Bestand	—	—	—	1008	15	—	3	29	—	

Dr. C. Herzog.

Revidirt und richtig befunden. Oeynhausen, den 7. Mai 1865.

Faber,
Cassen-Director.

Abrechnung über die Dr. Meurer-Stiftung vom 1. April 1864 bis ult. März 1865.

	Belegte Capitalien.						Baar.		
Einnahme.	℔	sg	₰	℔	sg	₰	℔	sg	₰
A. Bei Ablegung der Rechnung für $18^{63}/_{64}$ betrug das *Corpus bonorum*	—	—	—	425	—	—	20	14	—
B. An Zinsen von 600 fl. Oestreich. National-Anleihe. 12 Monate. 5 Proc.	19	7	5						
C. „ „ 25 ℔ Sächs. erbl. Pfandbrief. 12 „ 4 „	1	—	—						
D. Beitrag des Herrn Apotheker Legler in Stolpen	—	10	—				20	17	5
							41	1	5
Ausgabe.									
A. Für Ankauf der Lehrlingspreise 14 ℔ 20 *sgr* — ₰									
B. „ Porto und Emballage — „ 5 „ — „	14	25	—	—	—	—	14	25	—
Bestand	—	—	—	425	—	—	26	6	5

Dr. Friedrich Meurer.

Einladung

zu der

41sten Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte.

Die 1822 zu Leipzig gegründete Gesellschaft der deutschen Naturforscher und Aerzte hat auf der im verflossenen Jahr zu Hannover abgehaltenen 40sten Versammlung zum diesjährigen Versammlungsort die freie Stadt Frankfurt a. M. gewählt, und die Unterzeichneten mit der Geschäftsführung betraut. Wir beehren uns daher, die deutschen und ausländischen Naturforscher und Aerzte, so wie die Freunde der Naturwissenschaften zu dieser Versammlung, welche Montag den 17. September beginnen und Samstag den 22. September endigen wird, hiermit freundlichst einzuladen. Das Aufnahme-Büreau wird von Sonntag den 16. September an im Saalbau in der Junghofstrasse geöffnet und im Stande sein, den Ankommenden alle erforderliche Auskunft zu ertheilen. Da die Versammlung voraussichtlich zahlreich besucht werden wird, so wird eine vorausgehende schriftliche Anmeldung der Besuchenden bei einem der Unterzeichneten nicht zu umgehen sein.

Frankfurt a. M., im März 1866.

Herm. v. Meyer,
erster Geschäftsführer.

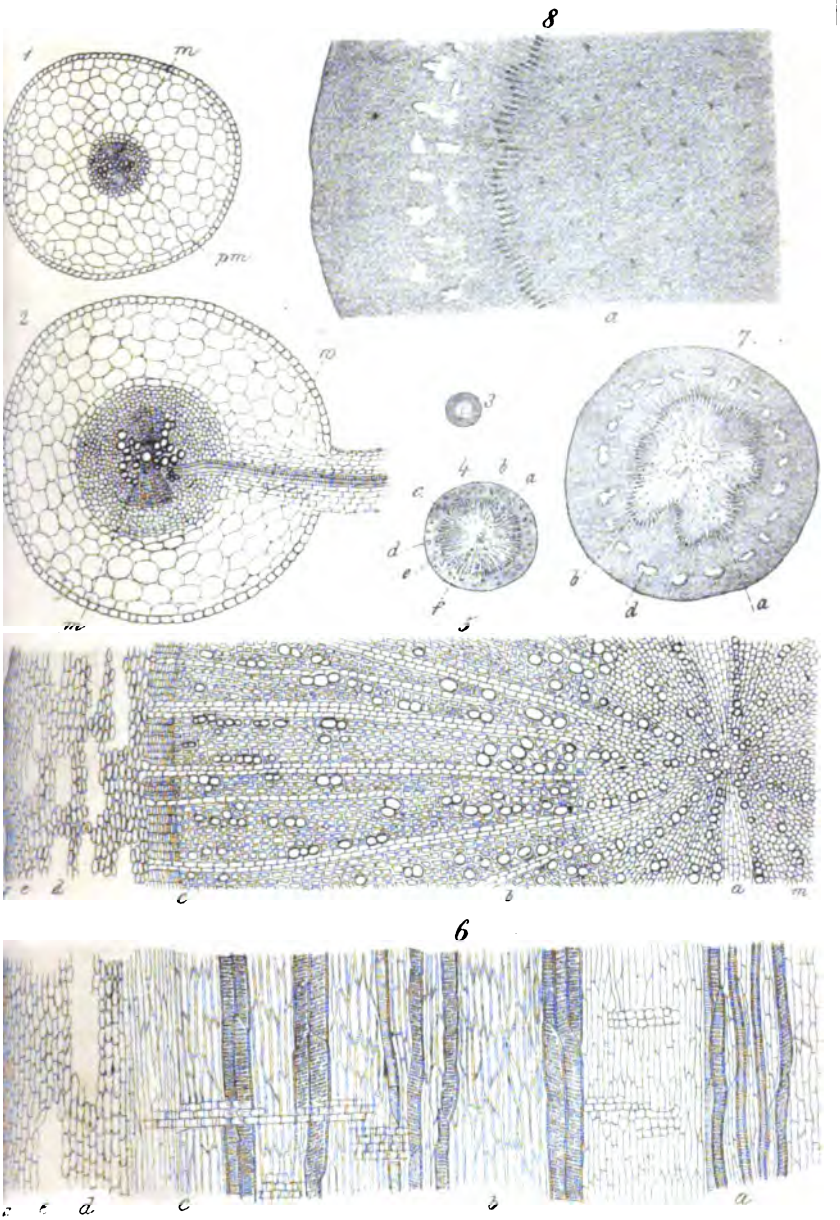
Dr. med. **Spiess sen.,**
zweiter Geschäftsführer.

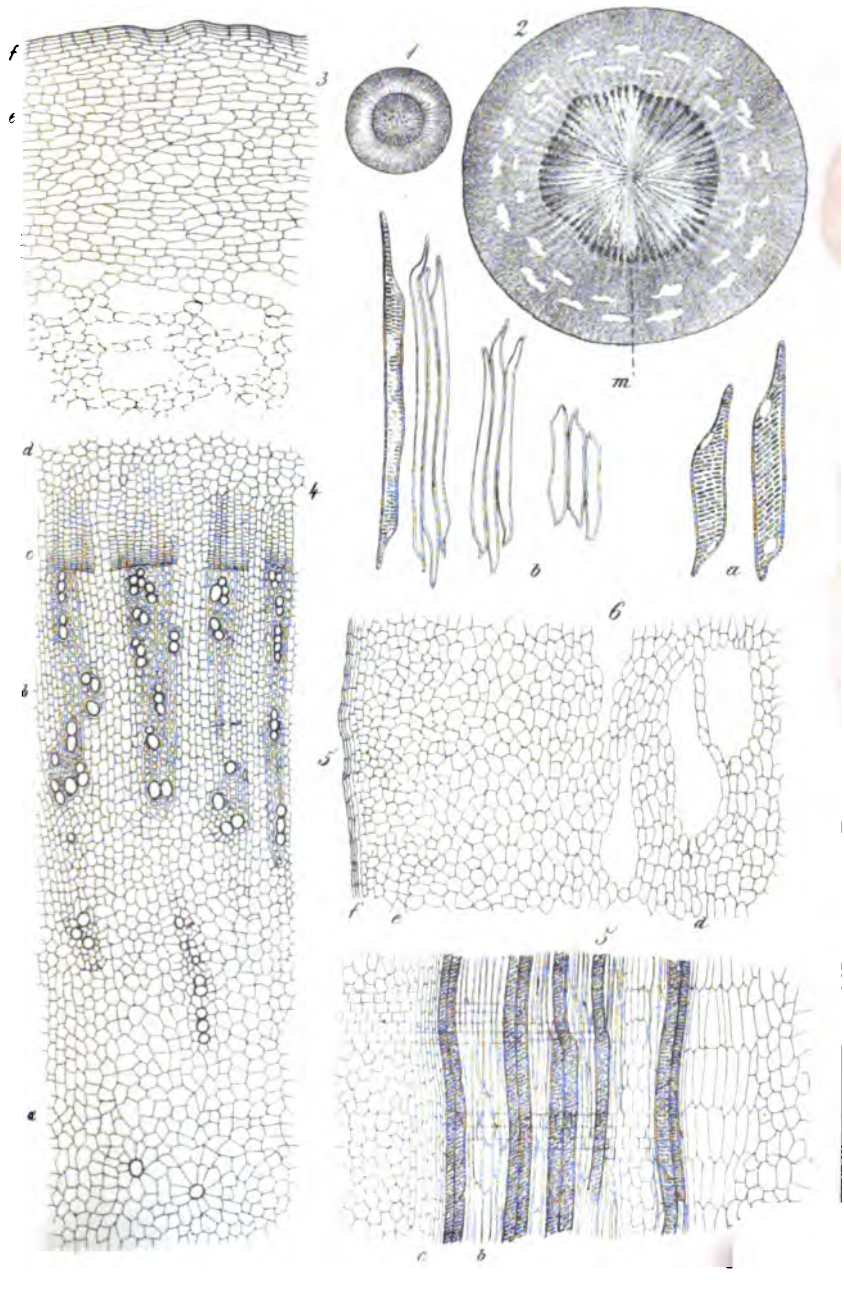
☛ Die 41ste Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte, zu der von uns auf die Tage vom 17. bis 22. September eingeladen worden war, wird, in Anbetracht der politischen Verhältnisse, dieses Jahr nicht stattfinden.

Frankfurt a. M., im Juni 1866.

Herm. v. Meyer,
erster Geschäftsführer.

Dr. med. Spiess sen.,
zweiter Geschäftsführer.


8
1
m
pm
2
m
3
4
b
a
c
d
e
f
5
7.
b
d
a
m
c
b
a
m
6
c
b
a


f
e
3
1
2
m
d
4
c
b
a
b
a
6
5
f
e
d
5
c
b

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
1866.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXVII. Band.
Der ganzen Folge CLXXVII. Band.

Unter Mitwirkung der Herren

Begemann, C. Bley, Bucholz, Busse, Fröhde, Geuther, Grüger, Hirschberg, Hosäus, Husemann, Ihlo, Löhr, Mirus, Peckolt, Petermann, Rammelsberg, Reichardt, Schlienkamp, Wittstein, Wöhler

herausgegeben

von

L. Bley und **H. Ludwig.**

H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Seite

Ueber die Zusammensetzung und die Constitution des Topases; von C. Rammelsberg 1

Ueber ein neues Mineral von Borneo; von F. Wöhler 18

Das Steinsalzbergwerk Stassfurt und die Vorkommnisse in demselben; von Dr. E. Reichardt, Professor in Jena 22

Ueber den Kainit und Kieserit von Stassfurt; von C. Rammelsberg in Berlin 58

Ueber den phosphorsauren Kalk als pharmaceutisches Präparat; von G. C. Wittstein 60

Ueber das schwefelsaure Natron-Zinkoxyd; von Dr. F. C. Bucholz in Erfurt 66

Ueber Reduction des Chlorsilbers; von A. Hirschberg 71

Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse und zur Darstellung von Präparaten; von A. Fröhde 73

Bemerkung über Vergiftungen durch Kohlendunst; von Demselben 91

Notiz über schwefelsaures Kobaltoxyd mit 4 Aeq. Wasser; von Demselben 92

Palicourea Marcgravii St. Hil., Herva de rato, Rattenkraut; von Dr. Th. Peckolt 93

Ueber die Darstellung des Hyoscyamins; von Prof. Dr. H. Ludwig in Jena 102

Director Fr. Lampe's Kräuter-Elixir 107

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Semina Wrightiae antidysentericae, ein neues Narcoticum. Ein Beitrag zur Pharmakodynamik der Apocyneen, von Privatdocent Dr. Th. Husemann in Göttingen 108

Seite
Ueber den unterirdischen Gletscher auf der Dornburg bei Nassau 133
Ueber die Waldwollfabrikate..... 134

III. Monatsbericht.

Kalisalpeter und Natronsalpeter S. 135. — Löslichkeit des salpetersauren Natrons 136. — Kohlensaures Natronkali 136. — Versuche über die Sodabereitung 137. — Neues Natronphosphat und Vorkommen von Vanadinverbindungen in Sodalaugen 138. — Vereinfachtes Verfahren, das Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus dem Lithionglimmer zu gewinnen 140. — Trennung von Rubidium und Cäsium in Form der Alaune 143. — Zur Bestimmung des Kalkes als Aetzkalk 147. — Phosphorit aus Spanien 148. — Darstellung des Magniums 149. — Löslichkeit von Magnesia in Alkalisalzen 150. — Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia 150. — Zweckmässigste Art, ein Mineral vorläufig auf den Gehalt an freier Thonerde für die Benutzung zur Aluminium-Gewinnung zu prüfen 151. — Auffallendes Verhalten einiger Metalle zu gewissen Chloriden 152. — Darstellung einer für Farben geeigneten Thonerde 152. — Calaït, ein neues Thonerdehydrophosphat, aus einem celtischen Grabe 154. — Yttererde 156. — Zersetzungsproducte einiger Harze durch schmelzendes Kali 159. — Paracumarsäure 166. — Hoffmann'sche Reaction auf Tyrosin 168. — Verfahren zum Bleichen der Fasern, Gespinnste und Gewebe vegetabilischen Ursprungs 169. — Neues, höchst einfaches Verfahren, eine Beimischung von Baumwolle in weissen leinenen Geweben nachzuweisen 171. — Pergamentpapier 171. — Kupfergehalt alter Papiere 172. — Spontane Zersetzung der Schiessbaumwolle 173. — Spontane Veränderungen der Schiessbaumwolle 175. — Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Schiessbaumwolle 177. — Conservirung des Holzes durch Kupfer- und Eisenvitriol 178. — Einfaches Mittel, um Holzstoff im Druckpapier zu erkennen 179.

IV. Literatur und Kritik 180

Bibliographischer Anzeiger 190

Seite

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Beitrag zur Darstellung der Magnesia sulfurica depur. aus Magnesit; von Dr. R. Mirus, Hof-Apotheker in Jena ... 193
Ueber die Constitution einiger aus dem Oxalsäureäther entstehenden Verbindungen; von A. Geuther 197
Ueber die Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft oder andern Gasarten; von Dr. Gräger 203
Ueber Concremente im Schweinefleisch; mitgetheilt von C. Begemann in Hannover 205
Untersuchung mehrer Opiumsorten im Laboratorium des Herrn Professor Stein in Dresden von Arthur Petermann... 209
Ueber das Vorkommen von Dextrin in den Pflanzen; von Dr. Arthur Busse, Assistenten am chemisch-pharmaceutischen Institut zu Jena 214

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber den Einfluss verschiedener Nahrungsmittel auf den Ammoniak- und Salpetersäuregehalt der Pflanzen; von Dr. A. Hosäus 237
Ueber das Gedeihen der Chinabäume in Ostindien..... 255

III. Monatsbericht.

Sal Ammoniacum boraciticum (Boracitsalmiak) S. 256. — Trennung des Cers von Lanthan und Didym 257. — Statistische Uebersicht der mineralischen Schätze des britischen Bergbaues 258. — Ein vorhomerischer Fall von zwei Meteoreisenmassen bei Troja 260. — Meteoriten von Taltal in Chile 261. — Schorlamit vom Kaiserstuhl 263. — Beobachtungen über die Oxydationsstufen des Eisens und deren Verbindung mit Kieselsäure in den sauren Silicaten 263. — Ueber die genaue Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten 265. — Verbrennung des Eisens in comprimirtem Sauerstoffgas 266. — Empfindlichste Reaction auf Eisenoxydsalze 267. — Stahl zu ätzen 267. — Ueber die beim Lösen des Roheisens in Salzsäure entstehenden Producte 268. — Ueber die Zerstörung der Hölzer an der Atmosphäre 270. — Surrogate für Ebenholz und Elfenbein 273. — Ueber die chemische Verschiedenheit der Stärkekörner 274. — Ein Beitrag zur Geschichte

Seite

des Brodes 275. — Brod von ausgewachsenem Roggen 279. — Ueber die Nachweisung des Mutterkorns im Roggenmehle 280. — Ueber Aga aga, eine neue Gelatine 282. — Ueber das Auftreten von Pectinkörpern in den Geweben der Runkelrübe 282. — Ein Mannaregen bei Karput in Kleinasien im März 1864 284. — Verbindungen des Mannits mit den alkalischen Erden 288. — Ueber das Resorcin 289. — Verbindungen und Umwandlungsproducte des Phloroglycins 291. — Schwefelsaures Chinin-Orcin 292. — Ueber einige Metamorphosen der Oxalsäure 292.

IV. Literatur und Kritik 294

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVII. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Zusammensetzung und die Constitution des Topases;

von

C. Rammelsberg*).

In einer am 22. November 1804 in dieser Akademie gehaltenen Vorlesung theilte Klaproth seine Analysen des sächsischen und brasilianischen Topases mit, welche die erste annähernd richtige Kenntniss von der Zusammensetzung dieses schönen Minerals gaben. Denn alle seine Vorgänger, Pott, Marggraf**), T. Bergmann, Vauquelin, Wiegleb und Lowitz, hatten in den meisten Fällen nur Kieselsäure und Thonerde gefunden.

Bereits im ersten Bande seiner „Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper", welcher im Jahre 1796 erschien, hatte Klaproth Versuche beschrieben, nach denen die genannten Topase im Feuer des Porcellanofens 20 Proc. am Gewicht verlieren, und bei deren Wiederholung der Verlust bald grösser, bald kleiner war, niemals aber weniger als 15 Proc. betrug. Dieses ungewöhnliche Verhalten eines so harten Edelsteins brachte Klaproth auf die Vermuthung, dass Fluor (oder nach

*) Auszug aus dem Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, vom Hrn. Verfasser eingesandt. B.

**) Recherches chymiques sur le Topaze de Saxe. Nouveaux Mémoires de l'Académie des Sciences. 1776.

dem damaligen Ausdruck: Flusssäure) einen Bestandtheil des Topases bilde, und in der That fand er bei Wiederholung eines Versuches von Marggraf, nämlich beim Erhitzen von Topaspulver mit Schwefelsäure in einer Glasretorte dieselbe sichtlich corrodirt.

Klaproth schloss den Topas durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel auf und schied die Kieselsäure nach Behandlung der Masse mit Chlorwasserstoffsäure in der gewöhnlichen Art ab. Nach Ausfällung der Thonerde durch kohlensaures Kali wurde das Filtrat mittelst einer Säure neutralisirt, und ein Zusatz von Kalkwasser schlug Fluorcalcium nieder, dessen Natur aus den glasätzenden Dämpfen folgte, die es beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelte.

Während Klaproth bei dem sächsischen Topas die Bestimmung der Kieselsäure und der Thonerde ziemlich richtig gelang, blieben bei der des brasilianischen offenbar 10 Proc. Thonerde in der Kieselsäure, eine Folge unvollkommenen analytischen Verfahrens.

Die Menge des Fluors hat Klaproth eigentlich nicht bestimmt; er begnügte sich, dasselbe aus dem Verlust zu berechnen, erhielt aber natürlich eine ganz unrichtige, viel zu kleine Zahl, weil er dem damaligen Zustande der Wissenschaft gemäss voraussetzen musste, Kieselsäure, Flusssäure und Thonerde seien als solche im Topas enthalten. Bloss bei der Analyse des brasilianischen bestimmte er die Menge des Fluorcalciums und eben so die des schwefelsauren Kalks, den dasselbe bei seiner Zersetzung gab. Da die Data seiner Rechnung auch heute noch annähernd richtig sind, so sieht man, dass er, wie es auch in der Methode begründet ist, viel zu wenig Fluorcalcium erhielt. Nur 5 oder 7 Proc. Flusssäure hätte der Topas darnach enthalten.

Wir dürfen jedoch nicht vergessen, dass das Verdienst der Entdeckung des Fluors im Topas noch einem anderen deutschen Chemiker, nämlich Bucholz, gebührt, welcher es um dieselbe Zeit (im Jahre 1804) im Pykni-

auffand *), den Hauy als eine Abänderung des Topases erkannte. Diese Untersuchung Bucholz's ist zugleich bemerkenswerth dadurch, dass sie in Bezug auf den Fluorgehalt, welcher im Pyknit als 17 Proc. Flussspathsäure angegeben ist, der Wahrheit ziemlich nahe kommt, obwohl dies, da die Bestimmung indirect erfolgte, nur ein Zufall ist, insofern die Zahl für die Thonerde um 7 Proc. zu niedrig ist.

Die Analysen Klaproth's und Bucholz's wurden sehr bald von Vauquelin wiederholt, aber weder Topas noch Pyknit haben in der Hand dieses sonst so geschickten Chemikers richtige Resultate ergeben.

Dies erkannte Berzelius **), welcher im Jahre 1815 in Gemeinschaft mit Hisinger einen derben Topas aus der Gegend von Fahlun analysirt hatte, und nun versuchte, die Methoden zur Trennung der Topasbestandtheile zu verbessern. Versuche, das Fluor durch Schmelzen des Topases mit Borsäure oder mit saurem phosphorsauren Kalk in Form von Fluorbor oder Fluorkiesel zu bestimmen, glückten nicht, und schliesslich blieb Berzelius bei dem Aufschliessen durch kohlensaures Natron stehen, indem er vorschrieb, den wässerigen Auszug der Masse durch kohlensaures Ammoniak von aufgelöster Kieselsäure und Thonerde zu befreien, und die Fällung des Fluors durch Ammoniak und Chlorcalcium zu bewirken. Durch eine Reihe von Versuchen hatte er die Ueberzeugung gewonnen, dass sich die Zusammensetzung des Fluorcalciums nicht genau bestimmen lasse; er zog es daher vor, die Angaben J. Davy's über die Zusammensetzung des Fluorkiesels vorläufig zu benutzen, woraus er berechnete, dass Fluorcalcium aus 74 Kalk und 26 Flusssäure bestehen müsse. Uebersetzen wir dies in die heutige Sprache, so erhalten wir 52,86 Calcium und 47,14 Fluor, d. h. das Atomgewicht des Fluors etwa = 17,9

*) Crell's Neues allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 15.

**) Schweigg. Journ. Bd. 16. S. 423.

und bemerken, dass spätere Versuche (Zersetzung von Flussspath durch Schwefelsäure) von Louyet für dieses Element die Zahl 19 ergeben haben, so dass 100 Th. Fluorcalcium = 48,72 Fluor sind, und Berzelius's Berechnung des Fluorgehalts der Topase einer Correction bedarf, welche das Verhältniss 17,9 : 19 an die Hand giebt.

Berzelius hat den Topas aus Sachsen, aus Brasilien und von Finbo bei Fahlun analysirt. Alle diese Abänderungen ergaben gleiche Zusammensetzung, nämlich 34 Proc. Kieselsäure, 58 Proc. Thonerde und 30 Proc. Fluorcalcium, welche entweder = 14,14 oder = 14,6 Proc. Fluor sein würden.

Von dem Pyknit hat Berzelius aus Mangel an Material nur eine Analyse machen können, welche 39 Kieselsäure, 53 Thonerde und 16 oder 16,5 Fluor gab. Demnach enthielte der Pyknit 5 Proc. Kieselsäure und 2 Proc. Fluor mehr, aber 5 Proc. Thonerde weniger als der Topas.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Untersuchung Berzelius's Resultate ergeben hat, welche der Wahrheit sehr nahe kommen. Um dies einzusehen, darf man seine Analysen nur auf die Elementarbestandtheile berechnen *) und den Fluorgehalt in der angegebenen Art corrigiren.

	1. Topas. Sachsen.	2. Topas. Brasilien.	3. Topas. Finbo.	4. Pyknit. Altenberg.
Kiesel.....	15,98	15,87	16,03	17,93
Aluminium..	30,56	31,06	30,72	27,13
Fluor.....	14,52	14,32	14,57	16,56
Sauerstoff...	38,94	38,75	38,68	38,38
Die relative Zahl der Atome ist:				
Si	1,5	1,5	1,49	1,47
Al	2,9	3,0	2,93	2,3
Fl	1	1	1	1
O	6,4	6,4	6,3	5,5

*) Wir haben Si = 14, Al = 13,65, Fl = 19 angenommen.

Man sieht hieraus, dass nach Berzelius die Topase 1 At. Silicium gegen 2 At. Aluminium enthalten, und dass, wenn man an Stelle des Fluors Sauerstoff setzt, der Topas aus 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde zusammengesetzt wäre, da in der That die Atome von Si : Al : (O, Fl) sich = 1 : 2 : 5 verhalten.

Anders aber beim Pyknit. Hier stehen die Atome von Si und Al in dem Verhältniss von 2:3, und da Flour und Sauerstoff zusammen gerade so viel betragen, als nöthig ist, so würde der Pyknit, wenn er Sauerstoff an Stelle von Fluor enthielte, aus 3 At. Thonerde und 4 At. Kieselsäure bestehen. Also

$$\text{Topas} = AlO^3, SiO^2$$
$$\text{Pyknit} = 3\,AlO^3, 4\,SiO^2.$$

Die relativen Mengen von Fluor und Sauerstoff sind im Topas = 1 : 6,3 — 6,4, im Pyknit = 1 : 5,5.

Im Jahre 1843, also fast 30 Jahre nachdem Berzelius die Kenntniss von der Zusammensetzung des Topases auf diesen Punct gebracht hatte, erschien eine Arbeit von Forchammer*), welche bewies, dass der Fluorgehalt der Topase noch etwas grösser ist, als Berzelius ihn gefunden hatte. Forchhammer erreichte die schärfere Trennung des Fluors dadurch, dass er das Aufschliessen des Topases mit einem Zusatz von Kieselsäure vornahm. Den Fluorgehalt aber bestimmte er nicht bloss in der gewöhnlichen Art, sondern, Klaproth's Erfahrungen benutzend, dass der Topas in hoher Temperatur einen Verlust von etwa 20 Proc. erleidet, setzte er ihn einer Hitze aus, bei welcher Eisen schmilzt und berechnete aus dem Gewichtverlust, unter der Annahme, derselbe sei lediglich Fluorkiesel, den Gehalt an Fluor. Die nahe Uebereinstimmung der auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen war ein Beweis für die genaue Bestimmung des Fluors.

Forchhammer beschränkte seine Versuche auf

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 30. S. 400.

Analysen ganz unzweifelhaft ergeben, finden wir hier die Verhältnisse von $1 : 1^3/_4$ und $1 : 1^2/_3$, die an sich höchst unwahrscheinlich sind, und das Fluor etwa in derselben Menge wie bei den von Forchhammer untersuchten Topasen. Freilich enthält nach Deville der farblose (sächsische) Topas 1,6 Proc. Fluor mehr als der gelbe brasilianische, allein der Fluorgehalt des letzteren ist nach Forchhammer genau eben so gross als derjenige des ersteren nach Deville.

In keinem Fall können diese wenigen Versuche als Beweise für Deville's Behauptung dienen, und überdies deutet die merkliche Abweichung von dem einfachen Atomverhältnisse zwischen Kiesel und Aluminium auf eine weit weniger genaue analytische Methode als die der Vorgänger Deville's.

Bekanntlich schwankt beim Topas gleich wie bei anderen krystallisirten Körpern der Winkel der optischen Axen bisweilen an einzelnen Theilen eines und desselben Krystalls. Diese Erscheinung hat aber gewiss keine Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung der Substanz, sondern dürfte sich wohl aus den inneren Structurverhältnissen der Krystalle herleiten, die beim Topas insbesondere dem brasilianischen, von Brewster und Descloizeaux beobachtet worden sind.

Die chemische Constitution des Topases kann jetzt, im Allgemeinen wenigstens, nicht mehr zweifelhaft sein. Früher dachte man ihn als Thonerdesilicat, in Verbindung mit Fluoraluminium; Forchhammer hielt ihn für Thonerdesilicat, verbunden mit Fluorkiesel.

Aber schon vor längerer Zeit habe ich zu beweisen gesucht, dass das Fluor genau die Rolle des Sauerstoffs hier wie in anderen fluorhaltigen Silicaten (Glimmer, Apophyllit) spiele, dass es Sauerstoff gleichsam vertrete, oder vielmehr, dass der Topas kieselsaure Thonerde sei, in isomorpher Mischung mit einem gleich zusammengesetzten Kieselfluoraluminium. Ich stützte meine Ansicht auf die chemischen Analogien zwischen beiden Elementen

und auf die Existenz von Verbindungen, welche aus Sauerstoffsalzen und Doppelfluorüren bestehen, deren Kenntniss wir Berzelius verdanken.

Die vollständige und sichere Kenntniss der chemischen Natur des Topases setzt, wie mir scheint, die factische Beantwortung folgender Fragen voraus:

1. In welchem Verhältniss stehen Kiesel und Aluminium?
2. In welchem Verhältniss stehen Fluor und Sauerstoff?
3. Sind diese Verhältnisse für alle Abänderungen die nämlichen oder nicht?
4. Hat der Pyknit eine abweichende Zusammensetzung?

Man wird zugeben müssen, dass die bisherigen Arbeiten diese Fragen nicht mit der nöthigen Sicherheit beantworten, eine solche aber, wie ich hoffe, in den nachstehend mitgetheilten Versuchen finden.

Natürlich kommt alles auf eine möglichst scharfe Trennung der drei Elemente Silicium, Aluminium und Fluor an, und es ist ganz unerlässlich, beim Glühen des Topases mit kohlensaurem Alkali eine gewogene Menge reiner Kieselsäure hinzuzufügen. Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen und der dabei in Auflösung bleibende Antheil von Kieselsäure und Thonerde durch Eindampfen im Wasserbade unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgeschieden wird. Die Zerlegung des Unlöslichen mittelst Chlorwasserstoffsäure ist zwar im Ganzen sehr einfach, allein keine Vorsichtsmassregel ist im Stande, die Kieselsäure frei von Thonerde, und umgekehrt, zu liefern. Ich habe deshalb bei allen Analysen die Kieselsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt und ihren Thonerdegehalt bestimmt, halte dies Verfahren überhaupt für nothwendig bei der Analyse thonerdereicher Silicate. Andererseits wurde die Thonerde, nachdem sie geglüht und gewogen worden, in mässig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure zurückbleibt. Eine derartige Correction, so geringfügig sie zuweilen erscheinen

die Kokscharow an dem Topas jener Lagerstätte hervorhebt *).

V. Topas aus Brasilien. Zur Analyse wurde auch hier ein einzelner Krystall von ziemlich intensiver röthlich-gelber Farbe benutzt.

VI. Topas von Trumbull, Connecticut. Weisse durchscheinende Krystallmasse.

Das specifische Gewicht der untersuchten Topase ist:

Adun-Tschilon	3,563
Brasilien	3,561
Altenberg (Pyknit)	3,533
Schlackenwald	3,520
Trumbull	3,514

Offenbar steht die Abnahme der Dichte mit einer anfangenden Veränderung und der minderen Härte im directen Zusammenhange.

Die Resultate der Analysen:

	I. Schneckenstein		II. Schlackenwald		III. Altenberg.
	a	*b*	*a*	*b*	(Pyknit)
Kieselsäure	33,69	33,37	33,37		33,28
Thonerde	56,28	56,81	56,52	56,03	55,86
Fluor	18,54	18,69	18,80	18,28	18,28

	IV. Adun-Tschilon	V. **) Brasilien	VI. †) Trumbull
Kieselsäure	33,56	33,73	32,38
Thonerde	56,28	57,39	55,32
Fluor	18,30	16,12	16,12

Berechnung der Elementarbestandtheile, des Sauerstoffs aus dem Verlust:

	I.		II.		III.	IV.	V.	VI.
	a	*b*	*a*	*b*				
Silicium	15,72	15,57	15,57		15,53	15,66	15,74	15,11
Aluminium	29,94	30,22	30,07	29,81	29,72	29,94	30,53	29,43
Fluor	18,54	18,69	18,80	18,28	18,28	18,30	16,12	16,12
Sauerstoff	35,80	35,52	35,56		36,47	36,10	37,61	39,34

*) Materialien z. Mineralogie Russlands II. 232.

**) Mittel aus zwei Versuchen.

†) Nach Abzug von 0,66 Proc. Wasser.

Das Verhältniss der Atome ist demnach:

Si.....	1,15	1,13	1,12		1,1	1,16	1,4	1,3
Al.....	2,28	2,25	2,22	2,27	2,2	2,28	2,7	2,6
Fl.....	1	1	1	1	1	1	1	1
O.....	4,59	4,50	4,49		4,6	4,68	5,5	5,8

Die Schlüsse, welche sich hieraus ergeben, sind folgende:

1. Der Topas enthält auf 1 At. Silicium 2 At. Aluminium. Dies Verhältniss findet sich schon bei Berzelius (wenn man vom Pyknit absieht); es tritt auch, aber weniger scharf, in Forchhammer's Analysen hervor. Man muss daher die Versuche von Deville als ungenau verwerfen.

2. Das Fluor ist im Topas ein Aequivalent des Sauerstoffs; d. h. die Gesammtmenge beider macht 5 At. aus gegen 1 At. Aluminium, wie dies ebenfalls die besten der früheren Analysen dargethan hatten.

3. Das Verhältniss von Fluor und Sauerstoff ist im Allgemeinen $= 1 : 4\frac{1}{2} = 2 : 9$; es ist aber klar, dass alle Fehler in der Bestimmung der beiden übrigen Elemente, da der Sauerstoff direct nicht bestimmt werden kann, auf das gefundene Verhältniss von Einfluss sind, dass die Bestimmung des Fluors selbst, trotz aller Mühe, nicht so scharf ausfallen kann, als z. B. die der Kieselsäure. Ich glaube bemerkt zu haben, dass das Fluorcalcium immer eine kleine Menge Thonerde (oder basisches Fluoraluminium) enthält, welche seine Menge etwas zu hoch, die der Thonerde zu gering erscheinen lässt. Auch kann man sich von der directen Fluorbestimmung durch heftiges Glühen des Topases keine grössere Genauigkeit versprechen. Denn wenn dabei auch wirklich nur Fluorkiesel fortgeht, so differiren die Verluste doch immer (bei Forchhammer um $1\frac{3}{4}$ Proc.), worauf wir weiterhin noch besonders zurückkommen werden.

Deshalb erscheint es angemessener, das viel einfachere Verhältniss von 1 At. Fluor gegen 5 At. Sauerstoff im Topas als das wahre zu betrachten. Mit ihm stimmt namentlich die Kieselsäure der Analysen besser.

Dann ist der Topas eine Verbindung von 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde, in welcher Verbindung $^1/_6$ des Sauerstoffs gleichsam durch Fluor vertreten wird, oder vielmehr eine isomorphe Mischung von 1 At. Kieselfluoraluminium und 5 At. kieselsaurer Thonerde,

$$Al^2\left\{\begin{matrix}O^5/_6\\Fl^1/_6\end{matrix}\right\}^3 + Si\left\{\begin{matrix}O^5/_6\\Fl^1/_6\end{matrix}\right\}^2 =$$

$$(Al^2Fl^3 . SiFl^2) + 5\,(Al^2O^3 . SiO^2).$$

Die Berechnung der Formel ergiebt

I.

6 Si	=	84	=	15,475	=	33,16	Kieselsäure
12 Al	=	163,8	=	30,177	=	56,70	Thonerde
5 Fl	=	95	=	17,502	=	17,50	Fluor
25 O	=	200	=	36,846		107,36	
		542,8		100.			

Wie aus den mitgetheilten Analysen hervorgeht, habe ich aus den Topasen aus Brasilien und von Trumbull 2 Proc. Fluor weniger erhalten als aus den übrigen. Dennoch glaube ich nicht, dass diese Abänderungen eine andere Zusammensetzung haben, um so weniger, als die Fluormengen, welche Forchhammer aus ihnen erhalten hat, mit der Formel im Einklang sind, und mir die Bestimmung dieses Elements hier nicht in dem Grade gelungen ist, wie bei den übrigen. Auch darf man daraus keinen Beweis zu Gunsten von Deville's Ansicht von der Veränderlichkeit des Fluorgehalts entnehmen, denn der Topas von Trumbull ist farblos. Endlich stimmen alle durchsichtigen Topase im specifischen Gewicht überein.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die Isomorphie von Sauerstoff- und Fluorverbindungen, welche ich für die Constitution des Topases vorausgesetzt habe, in den schönen Untersuchungen Marignac's über die Fluoxywolframiate ihre thatsächliche Bestätigung gefunden hat.

Dem Pyknit kommt, den früheren Versuchen entgegen, die Zusammensetzung des Topases zu; er ist eine Abänderung desselben, in Form und Spaltbarkeit ihm

gleich, freilich an manchen Stellen sichtlich verwittert, weich, und dort vielleicht auch in der Mischung verändert *).

Unter der Voraussetzung, der Topas verliere in hoher Temperatur seinen ganzen Fluorgehalt in der Form von Fluorkiesel, muss die Menge des letzten 23,95 Proc. betragen, $^5/_{12}$ der Gesammtmenge des Kiesels enthaltend. Nun hat Forchhammer den Glühverlust = 23—24,8 Procent gefunden, Deville im Mittel 23 Proc. Der Rückstand, 76,05 Proc. betragend, enthält dann:

					Sauerstoff
Kiesel.....	9,02	= 11,86 =	SiO^2	25,41	= 13,55
Aluminium	30,18	= 39,68 =	Al^2O^3	74,59	= 35,91
Sauerstoff..	36,85	= 42,46		100	
	76,05	100.			

In diesem Rückstande ist der Sauerstoff der Kieselsäure und der Thonerde = $^7/_6 : 3 = 7 : 18$; er ist $Al^{12}O^3$, Si^7O^2.

In der Erwartung, durch eigene Versuche von der Richtigkeit dieser Angaben, die wir Forchhammer und Deville verdanken, mich zu überzeugen, übergab ich gewogene Mengen verschiedener Topase in Krystallen und kleinen Bruchstücken dem Hrn. Dr. Elsner, Arkanisten der k. Porcellanfabrik, welcher dieselben der stärksten Hitze des Ofens während eines Brandes aussetzte. Das Ansehen der Proben nach dem Glühen war in allen Fällen ziemlich dasselbe, weisse ungeschmolzene Massen, an der Oberfläche zuweilen schwach verglast, aber der Gewichtsverlust war ein sehr ungleicher, wie folgende Uebersicht zeigt:

Finbo (Pyrophysalith).....	22,98	Proc.
Schneckenstein.....	20,73	„
Altenberg (Pyknit).....	19,98	„
Schlackenwald	17,73	„
später	16,23	„
Trumbull.....	16,27	„
später	19,55	„

*) G. Rose, Krystallochem. Mineralsystem, S. 81.

Brasilien	15,40	Proc.
später	14,29	„
Brasilien, andere Probe	14,11	„

Die Hitze des Porcellanofens schien demnach nicht hoch oder anhaltend genug, um alle Topase in der angegebenen Art vollständig zu zersetzen. Da sie aber doch den Schmelzpunct von Roheisen und Stahl sehr weit überschreitet, so wollte ich mich von der Zusammensetzung des Rückstandes überzeugen, insbesondere aber davon, ob derselbe wirklich noch so viel Fluor enthalte, als er unter der Voraussetzung, es entweiche nur Fluorkiesel, enthalten musste.

Zuvörderst wählte ich den brasilianischen Topas, dessen Analyse mitgetheilt wurde, und analysirte die Glührückstände, welche zu verschiedenen Zeiten erhalten waren.

Ursprüngliche Zusammensetzung		Glührückstand 1 Bei 15,4 Proc.	Glührückstand 2 Bei 14,29 Proc. Verlust
Kieselsäure	33,73	20,22	30,10
Thonerde	57,39	71,34	70,38
Fluor	16,12	1,56	2,47
	107,24	103,12	102,95

Da 15,4 Fluorkiesel = 11,25 Fluor und 14,29 = 10,44 Fluor, so wären diese Mengen Fluor entwichen, und 4,87 resp. 5,68 zurückgeblieben, und die Rückstände hätten ergeben müssen:

Kieselsäure	29,34	29,72
Thonerde	67,84	66,96
Fluor	4,75	6,63
	102,93	103,31.

In diesem Topas war also wirklich noch etwas Fluor enthalten, jedoch schwerlich wird man annehmen dürfen, dass die Analyse, welche genau so wie die aller Topase ausgeführt wurde, nur den dritten oder vierten Theil der wirklichen Fluormenge gegeben habe.

Viel auffälliger aber ist, dass die Glührückstände von Proben, die grössere Gewichtsverluste im Feuer erlitten

hatten, gar kein Fluor oder höchstens eine sehr geringe Menge desselben enthielten, und dass in ihnen das Verhältniss des Kiesels zum Aluminium ein entschieden grösseres ist, als es der Rechnung nach sein sollte. Beispielsweise möge angeführt werden: 1) der Rückstand vom Topas von Schlackenwald; 2) der von Altenberg; 3) der vom Schneckenstein, die resp. 82,27 — 80 — 79,27 Proc., anstatt 76 Proc. betrugen. Wäre der Glühverlust lediglich Fluorkiesel gewesen, so hätten sie folgende Zahlenwerthe geben müssen:

	1.	2.	3.
Kieselsäure....	28,13	27,15	27,02
Thonerde	68,70	69,83	71,65
Fluor.....	5,84	4,59	3,54
Sie haben aber geliefert			
Kieselsäure....	31,78	31,81	32,86
Thonerde.....	68,82	68,74	67,30
	100,60	100,55	100,16

Wie mir scheint, ist hier kein anderer Schluss zulässig, als der, dass in der Glühhitze, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Wasserdampf, auch ein Theil Fluoraluminium verflüchtigt, der Rest aber unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure in Thonerde verwandelt wird, so dass der aufgenommene Sauerstoff das Gewicht des Rückstandes vergrössert. In theoretischer Beziehung ist der von Forchhammer und Deville angenommene Vorgang insofern nicht gerade wahrscheinlich, als danach das Fluoraluminium dem Silicat einen Theil der Säure entziehen, und sich mit derselben zu Fluorkiesel und Thonerde umsetzen müsste.

vom Gewicht des Minerals Ruthenium als graues schimmerndes Metallpulver ungelöst zurück.

Die davon decantirte Lösung war tief rothgelb. Nachdem die meiste Säure davon abgedunstet war, wurde sie mit Ammoniak versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und die schwarze Masse geglüht, zuletzt im bedeckten Tiegel im Dampf von kohlensaurem Ammoniak. Es blieben 0,029 Grm. graues metallisches Ruthenium oder 9,22 Proc. vom Gewicht des Minerals. Es wurden also im Ganzen 65,18 Proc. Ruthenium erhalten. Beide Mengen erwiesen sich als Ruthenium dadurch, dass sie von einem schmelzenden Gemenge von Kalihydrat und Salpeter aufgelöst wurden, dass sich die braune Masse nachher mit der charakteristischen orangegelben Farbe in Wasser löste und dass Salpetersäure aus dieser Lösung schwarzes Ruthensesquioxydul fällte.

Die Menge des Osmiums musste aus dem Verlust bestimmt werden, da bei einer so kleinen Menge des Minerals, wie sie zu Gebote stand, die zur directen Bestimmung dienenden Methoden nicht ausführbar waren. Ein grosser Theil des Osmiums musste sich bei der Behandlung mit Königswasser als Osmiumsäure verflüchtigen. Dennoch aber blieb eine nicht unbeträchtliche Menge in dem erhaltenen Ruthenium zurück, und zwar sowohl in dem in Königswasser ungelöst gebliebenen, als auch in dem aufgelöst gewesenen Antheil, wie der starke Geruch nach Osmiumsäure zeigte, als die durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gesättigt wurde.

Die Analyse ergab hiernach:

Schwefel.....	31,79
Ruthenium.....	65,18
Osmium.....	3,03.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass in dem Mineral beide Metalle mit Schwefel verbunden enthalten sind, dass aber die Hauptmasse des Minerals von Ruthensesquisulfuret, Ru^2S^3, ausgemacht wird, denn mit keiner

anderen Schwefelungsstufe sind die obigen Zahlen in einige Uebereinstimmung zu bringen. Wie erwähnt wurde, ist der Gehalt an Ruthenium, weil es noch Osmium enthielt, zu hoch, folglich der an letzterem zu niedrig gefunden worden; so lange aber die Menge des Osmiums nicht direct und genau bestimmt ist, lässt sich über die Schwefelungsstufe, in der es mit dem Schwefelruthenium verbunden ist, nichts Sicheres sagen. Am wahrscheinlichsten ist es, dass es ebenfalls als Sesquisulfuret im Mineral enthalten und, vielleicht als isomorph mit dem Ruthensesquisulfuret, mit diesem zusammenkrystallisirt ist.

Nimmt man, wie es nicht unwahrscheinlich ist, den Osmiumgehalt um 2 Proc. höher und den Ruthengehalt demnach um 2 Proc. niedriger an, als sie gefunden wurden, und nimmt man an, dass das Osmium als das der Säure analoge Sulfid, OsS^4, mit dem Ruthensesquisulfuret verbunden sei, so könnte man das Mineral nach der Formel $12\,(Ru^2S^3) + OsS^4$ zusammengesetzt betrachten, nach welcher es bestehen würde aus:

Schwefel.....	32,12
Ruthenium.....	62,88
Osmium.....	5,00

das heisst aus:

Ru^2S^3.....	91,8
OsS^4.....	8,2

Eine Wiederholung der Analyse mit neuem und reichlicherem Material, das ich zu erhalten hoffe, wird diese Ungewissheit aufklären; jedenfalls ist das Mineral schon dadurch von Interesse, dass es das erste Beispiel des natürlichen Vorkommens von Schwefelverbindungen der Platinmetalle darbietet. Statt des langen chemischen Namens, schlage ich dafür den kurzen und wie ich denke, wohllautenden Namen *Laurit* vor.

Da das Ruthenium für sich in Königswasser ganz unlöslich ist, so musste es auffallen, dass sich aus dem

	Thüringer Becken											
	Schöningen.	Schönebeck.					Stassfurt.		Stotternheim.	Buffleben.	Erfurt.	Heinrichshall. Artern
		No. 8.	No. 5.	No. 6.	No. 4.	No. 3.	Preussen.	Anhalt.				
Höhe über der Ostsee — Fuss:	315	168					221	235	538	913	598	? 44
Alluvial- und Diluvial-Schichten	5	200	37	30	25	30	27	20	20	15	43	— 33
Keuper- und Lettenkohle.....	529	—	—	—	211	435	—	—	600	125	649	— —
Muschelkalk	600	—	166	877	1067	1087	—	—	385	380	377	— —
Gyps mit rothem Thon u. Mergel	—	—	—	—	—	—	—	—	169	158	—	— —
Bunter Sandstein..	392	800	1277	473	377	212	576	—	—	—	—	165 28
Gyps mit Anhydrit und Mergel...	—	—	—	—	—	—	213	460	—	—	—	143 155
Zechstein	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	— 30
Tiefe bis zur Steinsalzbildung....	1526	1000	1480	1380	1680	1764	816	480	1174	678	1069	259 29
Das Steinsalz liegt im Gebiete des	bunten Sandsteins								Muschelkalkes			Zechsteins

Besonders interessant sind hierbei die Verschiedenheiten der durchsunkenen Gebirge bei den so nahe liegenden Schichten des Preussischen und Anhaltinischen Stassfurts *). 3720 Fuss in nordwestlicher Richtung von dem Preussischen Salzwerke hat das Herzogthum Anhalt gleichfalls zwei Schächte niedergetrieben, nachdem die vorhergehenden Bohrversuche das Steinsalz ergeben hatten; jedoch gestalteten sich hier die Verhältnisse weit günstiger, indem das Steinsalz schon in der Tiefe von 454 Fuss erreicht wurde, in den Preussischen Werken erst bei 816 Fuss. In den Anhaltinischen Schächten fehlt die bedeutende Zwischenlagerung des Sandsteines, dagegen fand sich Gyps mit Anhydrit in grösserer Mächtigkeit. Diese Verschiedenheiten bei so grosser Nähe zeigen recht deutlich die späteren Niveauveränderungen der an- und abgelagerten Gebirgsmassen.

*) Das Anhaltische Steinsalzwerk führt den Namen Leopoldshall.

Vergleichen wir die hier gebotenen Bohrresultate auf Steinsalz mit den sonst bekannten Lagerungsverhältnissen anderer Steinsalzlager, so ist eine Abnormität nicht zu erkennen. In dem Anhaltinischen Werke wurde nach dem Gyps und Anhydrit, dem Salzthon u. s. w. das Steinsalz aufgefunden in einer Mächtigkeit von circa 70 Fuss, hierauf folgen die sogenannten Abraumsalze und in grösserer Tiefe, von 635 Fuss an, wiederum das reine Steinsalz, welches bis auf eine Tiefe von 365 Fuss durchbohrt wurde, ohne ein Ende zu erreichen. In den Preussischen Schächten ist das obere, weniger mächtige Steinsalzlager nicht beobachtet worden, dagegen ist der Bohrversuch in reinem Steinsalze bis zu 1066 Fuss fortgesetzt worden, ohne auch hier durchzubohren. Der horizontale Abbau in dem Preussischen Stassfurt hat auch schon eine Länge von 600 Fuss erreicht. Vergleicht man diese bis jetzt eigentlich unerhörten Zahlen für Steinsalzlager, so berechtigt sich vielleicht der Ausdruck, dass man hier in der Tiefe wahre Salzberge angehauen hat oder ein Salzgebirge, dessen Ausdehnung nach den weiter oder näher gelegenen Soolquellen, nach den jetzt schon auf Steinsalz gelangten Bohrversuchen eine ungeheure sein kann, jedenfalls ist in dem Aufschluss der beiden Werke zu Stassfurt in Preussen und Leopoldshall in Anhalt übergenügend die locale Mächtigkeit erwiesen.

Würde nun schon die massenhafte Lagerung des Steinsalzes genügen, diesen Fund als ein ganz ausserordentliches Ereigniss der Zeit zu begrüssen, so liegt momentan die grösste Wichtigkeit dieses Fundortes nicht in dem Steinsalze, oder wenigstens nicht allein, sondern in den auf der mächtigsten Steinsalzlagerung aufliegenden Mutterlaugensalzen, welche sich durch die Reichhaltigkeit an Kali auszeichnen und beide Salzwerke, zu Stassfurt und Leopoldshall, sind für jetzt die einzigen Fundorte der Erde, wo Kalisalze in leicht löslicher und leicht zu gewinnender Form in solcher Masse ausgebeutet werden können.

Die Bedeutung eines Bergwerkes für Kali bedarf keiner näheren Erörterung und versuchen wir es daher, uns dem Steinsalze von oben her zu nähern, der Reihenfolge nach die bis jetzt bekannten, grösstentheils neuen Vorkommnisse zu betrachten.

Schon in dem auf dem Salzlager aufliegenden Gyps und Anhydrit fanden sich bei dem Abbau Drusenräume mit Steinsalz vor; ein Exemplar aus dem Werke Leopoldshall zeigte Anhydrit als Unterlage, auf diesem aufsitzend, und zwar meist auf den Ecken, Steinsalzwürfel und auf und um letztere wieder feinere und stärkere, reinste Gypskrystalle. Eben so war hier ein mit Gyps durchsetzter Salzwürfel gefunden worden.

Zwischen dem Steinsalze und der Gyps- und Anhydritlagerung befinden sich die zuerst als Abraumsalze bezeichneten Salze, welche als Abraum entfernt werden mussten, um auf das Steinsalz zu gelangen. Die Mächtigkeit dieser Zwischenschicht beträgt gegen 200 Fuss. Bischof theilt das Lager in mehrere Abtheilungen, welche einen geeigneteren Einblick gestatten, obgleich er selbst ausspricht, dass diese Theile keineswegs genau begränzt seien. Zu unterst, als Sohle, so weit der Bohrversuch fortgesetzt wurde, liegen 685 Fuss reines Steinsalz, dem folgen nach oben 200 Fuss mehr unreines Steinsalz mit leichter löslichen Salzen versehen, doch hauptsächlich noch Steinsalz, dann folgen 180 Fuss Salzmasse, welche neben Steinsalz besonders schwefelsaure Verbindungen enthält und endlich 135 Fuss von Steinsalz, Bittersalzen und Kalisalzen.

Bei den Bohrversuchen in Stassfurt gelangte man natürlich zuerst in diese Salzschicht von Kalisalzen, Verbindungen von Chlormagnium, schwefelsaurer Talkerde u. s. w., welche im Allgemeinen zerfliesslich sind und wegen der oft sehr bunten Färbung und dem bitteren Magnesiageschmack bunte, bittere Salze oder Abraumsalze genannt wurden. Die erste Auffindung dieser Salze durch Bohrversuch und Abbau war keineswegs eine erfreuliche,

da man noch keine Anwendung kannte und als es mir vergönnt war, das erste Mal, im Jahre 1859, das Salzwerk zu besuchen, war man bemüht, für Vermauerung dieser Feuchtigkeit und entzündliche Gase führenden Schichten zu sorgen, um dieselben für das eigentliche, ganz trockene Steinsalzlager unschädlich zu machen. Jetzt ist die Lage eine andere, der Abbau der Abraumsalze in beiden Werken, Stassfurt und Leopoldshall, ist ein sehr bedeutender und besonders rentirender.

Die obere Abtheilung, unmittelbar an den Anhydrit oder den damit verknüpften Salzthon anschliessend, nach Bischof von einer Mächtigkeit von circa 135 Fuss wird besonders durch ein Salz charakterisirt, dem wichtigsten Kalisalze des dortigen Lagers, durch Carnallit, weshalb Bischof mit Recht den Namen Carnallitregion wählt. Bischof giebt als ungefähre Zusammensetzung an: 55 Procent Carnallit, 25 Proc. Steinsalz, 16 Proc. Kieserit und 4 Proc. Chlormagnesium-Hydrat (in welcher Form?).

Carnallit.

$KCl + MgCl + 12\,HO$, ungefärbt bis milchweiss, gewöhnlich rosaroth bis dunkelroth gefärbt.

Die ersten Untersuchungen dieses Salzes und Begründung der Formel rühren her von H. Rose und von Oesten; dieselben fanden:

	I.	II.	III.
Chlormagnesium.....	31,46	30,51	36,03
Chlorkalium	24,27	24,27	27,41
Chlornatrium.....	5,10	4,55	0,23
Chlorcalcium.....	2,62	3,01	—
Schwefelsaure Kalkerde.	0,84	1,26	1,14
Eisenoxyd (eingemengt).	0,14	0,14	—
Wasser als Verlust.....	35,57	36,26	36,33
	100,00	100,00.	

Analyse III. betrifft sehr reinen, milchweissen Car-

nallit, von Siewert untersucht. Meine Untersuchungen eines reinen, schwach rosagefärbten Stückes ergaben:

			berechnet:
Magnium.....	8,588	8,588	8,884
Natrium.....	2,359	K = 13,441	14,068
Kalium.....	9,458		
Chlor.....	38,459	38,459	38,234
Wasser als Verlust.	41,136	39,512	38,814
	100,000	100,000	100,000.

Dieses Salz, welches Rose zu Ehren des Berghauptmanns v. Carnall benannte und gegen 17 Proc. Kali oder 27 Proc. Chlorkalium im reinsten Zustande enthält, ist bis jetzt der Quantität nach das wichtigste Vorkommen Stassfurts, neben dem eigentlichen Steinsalze. Dasselbe ist leicht zerfliesslich und hinterlässt dabei einen grossen Theil des Chlorkaliums, verdunstet man eine wässerige Lösung, so krystallisirt das Chlorkalium heraus, welche Eigenschaft zur Gewinnung des Chlorkaliums fabrikmässig ausgebeutet wird. Dasjenige Kalisalz, welches jetzt von Stassfurt der Industrie in grösster Menge geboten wird, ist das Chlorkalium.

Der Carnallit besitzt ein spec. Gew. von 1,60. Zwei Wägungen bei 19°,5 C., in Benzin ausgeführt, ergaben mir nach der Berechnung auf Wasser 1,599 und 1,6005.

Selten findet sich der Carnallit ganz rein, durchsichtig und farblos, gewöhnlich treten die schon oben erwähnten, rothen Färbungen in sehr verschiedener Intensität auf, seltener und gewöhnlich erst bei Berührung mit den betreffenden Schichten wird Carnallit durch Kieserit bis milchweiss gefärbt oder durch thonige, erdige Beimischung grau, überhaupt schmutzig.

Die rothe Färbung rührt von einer höchst interessanten Beimengung von Eisenglimmer oder Eisenoxydhydrat her, erstere Beimischung fand schon H. Rose bei den ersten Untersuchungen, letztere wies ich bei den wenigen Stücken des Minerals nach, welche mir

bei meinen früheren Untersuchungen geboten werden konnten *).

Der Eisenglimmer findet sich hier in äusserst regelmässigen, sechsseitigen Blättchen oder rhombischen Tafeln, oder langen, scheinbar sechsseitigen Nadeln und repräsentirt also darin die sonst bekannten Vorkommnisse desselben. Er ist nur mikroskopisch in diesen Gestalten

---

*) Gewiss ist Herrn Bergrath und Director des Preuss. Salzwerkes Stassfurt Bischof für Abfassung seines Werkchens über das Lager Niemand dankbarer, wie ich, wo ich schon seit längerer Zeit dieser Lagerstätte eine stärkere Theilnahme gewidmet habe, allein geradezu unangenehm berührt es, wenn man fast auf jeder Seite einen Tadel oder einen Zweifel über die Angaben vorfindet, welche ich oder auch Andere früher gegeben haben, noch dazu, wo in meiner Originalarbeit jeder Thatsache, von Anderen oder mir ermittelt, möglichst Rechnung getragen ist. Es ist geradezu eine, gelind ausgedrückt, Selbstüberschätzung, wenn Jemand die Thatsachen, welche ein Anderer angiebt, deshalb für falsch erklärt, weil es seinen eigenen Forschungen noch nicht gelungen war, sie zu bestätigen, z. B. hinsichtlich des Schwefels im Polyhalit (siehe später) und selbst nicht im Stande ist, in dem gebotenen Werkchen die chemischen Formeln richtig zu schreiben, z. B. Tabelle zu Seite 38: Anhydrit = $Ca.O.S.O^3$, auf derselben Seite $2Ca.O.SO^3$ u. s. w., Interpunctionen ohne allen Sinn; oder Angaben, wie S. 26, wo der Kieserit mit Wasser so erhärten soll, wie das Kalkerdehydrat. Druckfehler können so häufig wiederkehrende Angaben oder so langgestreckte Worte doch nicht sein.

Hinsichtlich der rothen Färbung des Carnallits fand ich Eisenoxydhydrat in den wenigen, mir damals zugänglichen Stücken, wo der Abbau der Kalisalze noch gar nicht begonnen hatte, bemerkte aber ausdrücklich in meiner Arbeit, dass Rose bei dem Lösen in Wasser Eisenoxyd in glimmerartigen Blättern als Rückstand erhalten habe, nach Rose's Angabe 0,14 Proc. Bischof giebt sich nicht die Mühe, meine Angaben vollständig durchzusehen oder sie zu wiederholen, sondern äussert endgültig: „Der oben erwähnte Eisenglimmer, aus reinem Eisenoxyd bestehend, obgleich Reichardt die färbende Substanz des Carnallits für Eisenoxydhydrat ansieht" u. s. w. Derartige Urtheile sind oberflächlich, sie werden in den weiteren Resultaten wohl genügend Erledigung finden.

erkennbar und zeigt sich dann rothgelb bis fast farblos. Hier und da tritt er im Carnallit so stark auf, dass man den Glanz des Glimmers mit unbewaffnetem Auge deutlich bemerkt, oft finden sich dabei auch dunklere Parthien, bis schwarzglänzend. Wird derartiger Glimmer vorsichtig geschlämmt, so hinterbleiben mehr isolirt die schwarz gefärbten Glimmertheile und nun beobachtet man unter dem Mikroskope sowohl die stärkeren, schwereren, sechsseitigen Glimmertafeln und Nadeln, als auch reguläre Krystalle, schöne Octaëder oder Combinationen des regulären Systems. Es lag nahe, auf Magneteisen zu schliessen, jedoch sind diese Krystalle nicht magnetisch. Mit ganz concentrirter Salzsäure behandelt, werden diese Glimmertheile sehr langsam angegriffen und zwar netzförmig zerfressen, so dass bei den sechsseitigen Blättchen gewissermassen das Gerippe am längsten widersteht, bei den regulären Formen konnte hierbei kein Eisenoxydul nachgewiesen werden *). Der reine Eisenglimmer wird beim Glühen fast gar nicht verändert, nur nach dem Erkalten leichter angreifbar durch Säuren. Prüfungen auf Titan ergaben negative Resultate.

Gleich häufig tritt nach den mir zugekommenen Sendungen die Färbung des Carnallits durch Eisenoxydhydrat auf, namentlich bei den weniger klaren und natürlich weniger glänzenden Stücken. Gemenge von Eisenglimmer und Eisenoxydhydrat finden sich gleichfalls allgemein. Bei dem Lösen des Carnallits in Wasser, was ungemein leicht erfolgt, scheiden sich Glimmer wie Eisenoxydhydrat ab und lagern sich schliesslich am Boden;

*) Hinsichtlich des Vorkommens des Eisenoxyds in Octaëdern sind übrigens zu vergleichen: Rammelsberg: Poggend. Annal. 104, 497 u. f.; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1858, S. 687 über Martit und Dewalque, Instit. 1859, 390; Jahresbericht wie oben 1859, S. 775; so wie endlich Jahrbuch der Chemie u. Pharm. 1865, S. 258 von Blum; letzterer glaubt keine Dimorphie, sondern Pseudomorphosen von Magneteisen annehmen zu müssen.

bei dem Eisenoxydhydrat findet man aber fast immer zusammenhängende, fadenähnliche Massen, welche sehr oft noch mit Glimmerkrystallen behaftet sind und völlig das Aussehen von organischen Resten gewähren. Die sorgfältigsten mikroskopischen Prüfungen, welche freundlichst von Herrn Prof. Pringsheim mit unternommen wurden, ergaben kein Zellgewebe *), sondern nur zusammenhängende Fäden, an denen gleichzeitig oft mikroskopische, farblose, lange Nadeln anhafteten.

Organische Substanz. Lässt man Stücke gefärbten Carnallits in Wasser längere Zeit ruhig liegen, so kann man sehr leicht die zusammenhängenden, specifisch leichten Massen erkennen, welche gern an den Wandungen der Gefässe sich anhängen oder auf der Flüssigkeit schwimmen u. s. w. Weder Salzsäure noch Kalilösung wirken darauf ein, so dass durch erstere das Eisenoxydhydrat leicht entfernt werden kann, nur concentrirte Säuren oder Alkalilösungen wirken endlich zerstörend. Obgleich eine Organisation dieser Substanzen nicht mehr erkennbar ist, so bestehen dieselben doch zweifellos aus organischen Substanzen. Bei dem Glühen mit dem Eisenoxydhydrat reduciren sie dasselbe zu schwarzem, magnetischen Eisenoxydoxydul, welches nach längerem Glühen an der Luft wieder zu Eisenoxyd wird. In der unten geschlossenen Glasröhre geglüht, scheidet sich bei den möglichst reinen Massen Kohle ab, es entwickeln sich bituminöse, Theer enthaltende Stoffe, sehr häufig verbunden mit alkalischer Reaction der Dämpfe, kurz alle Reactionen, wie sie die organischen Substanzen gewähren. Glüht man solche lockere, fadigen Gemenge, so werden sie sofort zerstört und sind nicht mehr unter dem Mikroskope sichtbar.

*) Nach den Angaben von Bischof und Karsten (Sitzungsber. der deutschen geolog. Gesellschaft vom 3. Mai 1865) wären deutliche Zellen von *Sphagnum* und einer nicht sicher bestimmbaren, holzartigen Pflanze, vielleicht einer Cycadee, im Carnallit gefunden worden.

sauren Kalk; 3) Gyps; 4) Gyps mit Chlornatrium, schwefelsaure Talkerde, Brom- und Chlormagnium, letztere in sehr geringer Menge; 5) bei steigender Verdichtung der Lauge und besonders dem Temperaturwechsel von Tag und Nacht: Chlornatrium, Bittersalz, auch Chlorkalium; 6) fast reines Bittersalz; 7) neben den obigen Salzen ein neues Product, schwefelsaure Kalitalkerde,

$$KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO;$$

8) den besprochenen Carnallit, und zuletzt enthielt die Lauge von 1,372 spec. Gew. nur noch etwas Kochsalz, Bittersalz, neben viel Chlormagnium, welches letztere endlich auch krystallisirte.

Der Vorgang dieser Salzabscheidung gewährt gewissermassen einen Einblick in die Entstehung der verschiedenen Salze, wie sie jetzt in Stassfurt thatsächlich in grösster Masse vor unsern Augen liegen.

v. Liebig gab an, dass das Doppelsalz Chlormagnium-Chlorkalium (Carnallit) in unregelmässigen Octaëdern krystallisire; Rammelsberg giebt in seinem Handbuche über krystallographische Chemie das sechsgliedrige System (Dihexaëder) an. Obgleich noch keine deutlichen Krystalle des Minerals beobachtet wurden, so stimmen doch die meist abgerundeten, äusserlich etwas zerflossenen Knollen, wie sie mir vor einiger Zeit aus Stassfurt zukamen, von farblosestem und reinstem Salze, mit der Angabe Rammelsberg's am besten überein. Der Bruch oder die Spaltung sind nicht regulär, gewöhnlich muschelig und glasglänzend.

In der oberen Abtheilung der Carnallitregion findet sich der Carnallit, wenn auch nicht häufig und nur an einzelnen Stellen, sehr vermengt mit Thon, mit schlammartigen Theilen; bei dem Lösen derartigen Materials in Wasser entsteht noch jetzt ein völlig fauliger Geruch.

Leopoldit.

Mit diesem Namen bezeichnet man das so interes-

sante Vorkommen des reinen Chlorkaliums in dem Anhaltinischen Salzwerke Leopoldshall. Dasselbe findet sich im Kieserit eingebettet zwischen dem Carnallit und dem eigentlichen Steinsalzlager in grösseren oder kleineren Stücken, bis zu mehreren Pfunden schwer (nach Bischof bis zu 5 Pfd.). Der Leopoldit ist farblos, weiss bis röthlich gefärbt, schmeckt etwas mehr scharf und bitter, mit reinem Steinsalz verglichen, und zeigt sonst, wenn auch nicht in so grossen Flächen, dieselbe reguläre Spaltbarkeit, wie das Steinsalz. Bei dem Auf- und Abschlagen bemerkte ich sehr oft und an den meisten Stücken abermals einen fauligen Geruch.

Das spec. Gewicht fand ich zu 1,977, 1,9857, 1,9846, Mittel 1,9824. Bischof fand 2,025. Die früheren Bestimmungen von künstlichem Chlorkalium ergaben 1,836 Kirwan, 1,9153 Karsten, 1,945 Kopp; jedenfalls liegt demnach bei diesem natürlichen Vorkommen eine etwas grössere Dichtigkeit vor.

Um die Reinheit des Minerals auch durch die chemische Analyse zu bestätigen, wurde diese ausgeführt und erhalten:

0,4650 Grm. lösten sich leicht und vollständig in Wasser, die Lösung wurde auf 50 C.C. verdünnt und je 10 C.C. zur Untersuchung verwendet. An AgCl wurden erhalten 0,2270 Grm. = 0,05612 Cl = 47,3600 Proc., an KCl + $PtCl^2$ 0,3040 Grm. = 0,048750 K = 52,400 Procent.

		berechnet	gefunden
K	=	52,6	52,4
Cl	=	47,4	47,4
		100,0.	

Die Analyse erwies somit chemisch reines Chlorkalium, die Spectraluntersuchung ergab allerdings die niemals fehlende Reaction auf Natron immer noch.

Bischof glaubt, dass dieses Chlorkalium erst aus Carnallit wieder entstanden sei, durch späteres Auswaschen; ich möchte mich dieser Ansicht nicht anschlies-

grünlichen oder bräunlichen Knollen des Stassfurtits sind sämmtlich reichlich von Chlormagnium durchdrungen und ziehen dadurch leicht Feuchtigkeit an, dabei in einzelne Stücke zerfallend, endlich sogar in Breiform übergehend. Durch längeres Auswaschen mit Wasser kann man diesen Gehalt von anhängendem Chlormagnium völlig entfernen und dann enthält das Mineral, selbst nach dem Trocknen über Chlorcalcium, nur noch ganz geringe Mengen Wasser, welche keinem einfachen äquivalenten Verhältnisse entsprechen.

H. Ludwig entdeckte in dem Stassfurtit den Chlorgehalt und dem folgend auch in den Boraciten überhaupt, was bis dahin übersehen war. Heintz bestätigte dies und Rose auch sehr bald den übersehenen Gehalt der andern Boracite an Chlor. Nach der Angabe der genannten Chemiker ist demnach die Formel des Boracits, wie nun auch des Stassfurtits

$$2\,(3\,MgO,\ 4\,BO^3) + MgCl.$$

Bischof gab in seinem mehrfach citirten Werkchen zuerst an, dass durch fortgesetztes Auswaschen dem Stassfurtit alles anhängende Chlormagnium entzogen werden könne und dass dann, nach dem Trocknen bei 100° C., derselbe kein Wasser mehr chemisch gebunden enthalte. Steinbeck*) hat durch umfassende Versuche dies bestätigt; er fand bei so gereinigtem Material nach dem Trocknen bei 120° C. nur noch 0,6 Proc. Wasser, welches durch Erwärmen bis auf 250° C. ausgetrieben werden konnte. Ich habe diese Untersuchung gleichfalls mehrmals anstellen lassen und fand, nachdem durch Waschen mit Wasser das Chlormagnium völlig entfernt war und das Material sodann nur über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, einmal 0,71 Proc. Wasser, ferner 0,91 Proc. Das Mineral ist demnach wirklich wasserfrei, analog dem Boracit.

Die Untersuchungen, welche ich auf den Chlorgehalt

*) Poggend. Annalen, 1865, Bd. CXXV. S. 68.

des sorgfältigst gereinigten Materials anstellen liess, führten aber mehrfach zu andern Resultaten.

Die Formel $2(3MgO, 4BO^3) + MgCl$ verlangt 7,895 Procent Chlor oder 10,647 Proc. Chlormagnium, Bischof fand an letzterem in wasserfreiem Material 10,61 Proc., Heintz und Siewert fanden bei 1,97 Proc. Wassergehalt 10,42 Proc., Ludwig bei 5,93 Proc. Wasser 11,73 Procent Chlormagnium. Meine Untersuchungen ergaben:

	I.	II.	III.		berechnet
Weisser Stassfurtit	8,82	8,97	8,92	Proc. Chlor	7,895
Gelber „	8,40	8,45		„ „	
Grüner „	7,12	7,70		„ „	

Der Wassergehalt schwankte bei diesen Mineralen zwischen 0,2 — 0,9 Proc. und die Färbungen waren durch nur sehr unbedeutende Mengen von Eisenoxyd oder Oxydul bewirkt; der gelbe Stassfurtit ergab 2,8, der grüne 2,3 Proc. Eisenoxyd.

Bischof fand gelben Stassfurtit, welcher an Stelle der borsauren Talkerde borsaures Eisenoxydul — 50,05 Procent enthielt, welche Zusammensetzung übrigens ein völlig neues Mineral ergeben würde.

Endlich glaubt Bischof bei diesem in Wasser fast ganz unlöslichen Vorkommen berechtigt zu sein, eine vulkanische Exhalation von Borsäuredämpfen, wie in Toskana, annehmen zu müssen. Die neuesten Untersuchungen haben jedoch Borsäure in den zahlreichsten Quellen gelöst nachgewiesen, J. A. Veatch*) fand es auch im Seewasser an der Küste von Californien etc. Die Ausscheidung des Stassfurtits in der Mutterlauge darf bei der bekannten leichten Löslichkeit borsaurer Verbindungen besonders in Salzlösungen nicht auffallen, die Vereinigung der stärksten obwaltenden chemischen Verbindung erfolgt schliesslich doch, wie bei der Bildung des kohlensauren Kalks, des Raseneisensteins, des Schwefelkieses u. s. w.

*) Journ. of the Franklin Institute, Febr. 1860. — Phil. Magaz. XIX. 323.

Entzündliche Gase.

Sowohl das Steinsalz, wie in weit höherem Grade die zerfliesslichen Salze enthalten Gase eingeschlossen, welche bei dem Lösen der Salze in Wasser unter Knistern entweichen und passend aufgefangen werden können. Mehrere Male erhielt ich übrigens bei dem Lösen grösserer Mengen von Carnallit, auch von unreinerem Steinsalz nicht entzündliche Gase, welche einer weiteren Untersuchung nicht unterworfen worden sind. Schon in meiner früheren Arbeit sind diese Resultate mit aufgeführt.

Nach Bischof treten jetzt noch in den oberen Kalisalzen entzündliche Gase auf und bei meiner ersten Besichtigung entwickelten sich dieselben an dem Ende des einzigen in diese Salze getriebenen Querortes, wo sie unter Verpuffung entzündbar waren und so, wiederholt detonirend, fortbrannten, was auf eine bedeutende Beimengung von Sauerstoff oder Luft schliessen liess. Meine Untersuchungen ergaben dies auch, da gefunden wurden:

	I.		
Sumpfgas (CH^2)....	8,26	8,46	Vol.
Wasserstoff.....	2,48	3,07	„
Stickstoff.....	68,33 *)	70,77	„
Sauerstoff.....	20,93	17,70	„
	100,00	100,00	Vol.

Ich erklärte deshalb auch sofort diese Gase als ein Gemisch von örtlich beigemengter Luft und diesen entzündbaren Gasen. Bischof fand neuerdings:

Kohlenwasserstoff (CH^2?)	85	Vol.
Kohlensäure.....	3	„
Luft.....	12	„

demnach weit mehr an entzündlichem Gas.

*) Ein Druckfehler bringt in meiner ersten Abhandlung die Zahl 8 bei 68,33 zu 20,93 und umgekehrt 0 zu 68,33.

Kainit.

Mit diesem Namen belegte Zinken ein Mineral, welches im Hangenden der Kalisalze über dem Carnallit von dem Berggeschworenen Schöne in Leopoldshall aufgefunden wurde. Die verschiedenen grossen Stücke, welche mir gütigst zu Gebote gestellt wurden, ergaben schon äusserlich grosse Variationen.

Der Kainit findet sich theils farblos — gelblich, fast durchscheinend oder röthlich gefärbt, oder endlich grau melirt und hier und da deutlich Krystallisationen zeigend. Besonders diese unreineren Varietäten geben beim Lösen eine dunkele, unklare Flüssigkeit, oft von bituminösem Geruch, dagegen lösen sich die reineren Stücke völlig klar und leicht in kaltem und heissem Wasser.

Nach Zinken ist die Härte 2,5, spec. Gew. = 2,131, meine Bestimmungen des specif. Gewichtes der reineren Varietäten ergaben 2,134 — 2,147, demnach mit Zinken übereinstimmend; graue und unregelmässig krystallinische Stücke gaben 2,184 — 2,188, röthlich gefärbte Stücke 2,133 — 2,150, gleichmässig graue 2,145 — 2,154.

Sowohl Schöne, wie Zinken und Bischof gaben sehr bald an, dass die wesentlichen Bestandtheile dieses Minerals Schwefelsäure, Kali, Talkerde, Chlor und Wasser seien; die zahlreichen chemischen Analysen, welche hier ausgeführt wurden, zeigen jedoch grosse Verschiedenheiten. Es wurden gefunden:

Kainit	grau		ungefärbt		grau krystallinisch				wie 3 und 4	roth	ungefärbtes Salz		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Chlor	18,788	—	18,18	19,33	24,05	20,42	20,00	—	17,020	19,06	31,485	36,724	33,443
Schwefelsäure	30,292	—	30,92	31,31	30,40	30,20	28,20	30,49	31,120	27,75	26,125	21,141	23,623
Talkerde	14,911	—	12,56	14,92	12,30	12,30	12,70	—	15,700	14,56	16,633	11,216	9,653
Kalk	0,412	—	1,80	0,74	0,90	0,90	0,90	—	Spur	0,83	—	7,294	—
Kalium	14,083	12,671	—	—	—	—	—	—	—	—	17,157	10,848	10,790
Natrium	3,000	2,763	—	—	—	—	—	—	—	—	7,515	9,880	13,041
Chlorkalium	(26,841)	—	20,16	27,52	33,65	—	—	—	29,420	33,43	—	—	—
Chlornatrium	(7,590)	—	10,27	3,29		—	—	—			—	—	—
Wasser, bei 100° entw.	—	—	—	—	—	—	—	—	0,420	1,08	—	1,484	1,429
„ „ höherer Temp. entw.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,510	6,824	8,915
Unlöslich	0,220	—	—	—	—	—	—	—	Spur	0,05	—	—	0,644
											102,425	105,361	101,538

Der Kainit löst sich bei längerer Einwirkung oder durch Wärme sehr leicht in Wasser und es hinterbleiben gewöhnlich nur Spuren unlöslicher Substanz. Die letztere bestand bei meinen Untersuchungen, mikroskopisch und chemisch ausgeführt, aus Gypskrystallen, Anhydrit und Quarz. In Säuren löst sich leicht der Gyps, langsam der Anhydrit und hinterbleiben die Quarzkryställchen, oft Combinationen der Krystalle gewährend. Ausserdem finden sich abermals organische, d. h. verbrennliche Substanzen vor. Nur ein Mal — Analyse 12 — wurden auffällige Mengen von Kalk in Lösung nachgewiesen.

Die Analysen sind theils von meinem Assistenten, theils von mir selbst ausgeführt worden und zwar 5, 6, 7 und 8 von Dr. Hosäus, 3, 4 und 9 und 10 von Theile, 11 und 12 von H. Reichardt, 1 und 2, so wie 13 von mir. Bei genauer Beachtung wird man finden, dass verschiedene Controlanalysen dabei sind, fast stets aber abweichende Resultate der einen oder andern Art ergaben. Namentlich möchte ich nicht eine bestimmte chemische Formel darauf gründen, wie es Zinken gethan hat, dessen Analyse, welche mir leider nicht zu Gebote steht, sehr gut mit meinen Resultaten übereinstimmt.

Bei 1 wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt und als Ergebniss erhalten: bei 100° C. entwichen 0,750 Proc., bei 120° weitere 0,381, die eigentliche Entwickelung von mehr Wasser begann bei 150° und betrug noch 3,231 Procent, bei 180° fernere 1,615, bei 200° begann das reichliche gleichzeitige Entweichen von Chlorwasserstoffsäure, der Verlust betrug bei 220° noch 12,117 Proc., worauf dann die Säureentwickelung abnahm und durch Glühen nur noch 4,200 Proc. Verlust erhalten wurde. Zusammen ergiebt dies einen Verlust von 22,294 Proc.

Andere Wasserbestimmungen, wie bei 11, 12 und 13, ergaben viel weniger davon. Bei Analyse 13 wurde, wegen der bald eintretenden Zersetzung, die Bestimmung

des Wassers mit ganz trocknem Bleioxyd gemengt ausgeführt. Längere Zeit bei 100° C. erhitzt, entwichen 1,429 Proc., durch stärkere, allmälig bis zum schwachen Glühen gesteigerte Hitze wurden ferner noch 8,915 Proc. Wasser ausgetrieben.

Der Ueberschuss, welcher sich bei dem Zusammenzählen einer solchen vollständigen Analyse ergiebt, beruht demnach sowohl auf der bei der Wasserbestimmung mit entweichenden Säure, wie auf dem Chlor, welches bei der weiteren Salzberechnung durch Sauerstoff vertreten wird, deshalb ist er am stärksten bei der grössten Menge von Chlor — Analyse 12 —; Analyse 13 — Wasserbestimmung mit Bleioxyd — stimmt dagegen am besten.

Bei der Berechnung auf Salze ergiebt sich stets ein kleiner, verschiedener Ueberschuss an Säure, welchen ich bis jetzt zu erklären noch nicht im Stande bin, da trotz sorgfältigster Proben nie eine saure Reaction beobachtet werden konnte.

Salzberechnungen wurden übrigens zahlreich ausgeführt mit sehr verschiedenen Resultaten:

Analyse:	9.	10.	11.
Schwefelsaure Talkerde	46,68	41,62	39,403
Chlorkalium	13,95	33,43	32,710
Chlornatrium.	15,13		19,013
Chlormagnium.....	0,34	1,63	5,948
Chlorcalcium.	—	1,64	—
Wasser.....	0,42	1,08	3,510
	76,52	79,40	100,584.

Bei Analyse 11 ist die ganze Wassermenge bestimmt worden, bei 9 und 10 bezieht sich die Angabe nur auf bei 100° entweichendes und enthält somit dieses Mineral noch ausserdem 20,5—23,5 stärker gebundenes Wasser.

Analyse 1 und 13, beide von mir selbst ausgeführt, ergeben dagegen:

	1.	13.
Schwefelsauren Kalk.....	0,428	4,819
Schwefelsaure Talkerde...	43,795	22,319
Chlorkalium.....	27,197	20,565
Chlornatrium.....	7,230	32,995
Unlöslich in Wasser.....	0,220	0,644
Wasser als Verlust.....	21,130	
	100,000.	

Abgesehen von der stets auftretenden Differenz, betreffs des Ueberschusses der Säure, ist bei Analyse 13 das Fehlende, wie oben angegeben, als Wasser genau ermittelt worden.

Analyse 1 würde am besten mit der Formel $2(NaCl + KCl) + 3(MgO, SO^3) + 9\,HO$ stimmen. Bei Analyse 11 gelangt man zu $2(KCl + NaCl) + 2(MgO, SO^3(MgCl) + HO$ oder zu $2\,MgCl + 7\,KCl + 5\,NaCl + 10(MgO, SO^3) + 6\,HO$, auch die mir nicht zur Hand liegende Formel von Zinken zeigt eine derartige Combination.

Betrachten wir aber die so verschiedenen Resultate hinsichtlich der Schwefelsäure, des Chlors, des Wassergehaltes u. s. w., so kann man wohl nicht anders, als hier ein Gemenge von verschiedenen Salzen zu finden, welche eben in wechselnder Menge das Mineral zusammensetzen, ohne einer einfachen, chemischen Formel zugänglich zu sein.

Schon Bischof bemerkte in einer Mittheilung an die deutsche geologische Gesellschaft in Berlin das Zerfallen der Lösung durch Alkohol in wasserhaltige, schwefelsaure Kalimagnesia und Chlormagnium, jedoch ist Alkohol gar nicht nothwendig. So wie man Kainit in Wasser löst und neu krystallisirt, so erhält man zuerst sehr schöne Krystalle von $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$, dann folgen, verschieden nach der Mischung, $MgO, SO^3 + 7\,HO$ oder NaCl oder endlich auch $MgCl + 6\,HO$.

Analyse 1 derartig umgerechnet, dass sämmtliches Kali als $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$ angenommen wird, ergiebt 31,368 Proc. KO, SO^3 und 53,103 Proc. des

Doppelsalzes $KO, SO^3 + MgO, SO^3$, welche bei 6 Atom Wasser 19,445 Proc. gebrauchen; der oben angegebene Verlust beträgt 21,130 Proc. Andere Mischungen ergeben viel zu wenig Wasser, um eine derartige Uebertragung zu ermöglichen.

Mehrere Stücke Kainit zeigen eine durchgehende Krystallisation oder Schnüre von einer solchen, deren Form sehr gut mit dem erwähnten Doppelsalze übereinstimmt.

Schönit.

Auf dem Kainit aufsitzend wurde bei zwei eingesendeten Stücken eine etwa 1—2 Linien starke Krystallkruste beobachtet und von H. Reichardt genauer untersucht. Alkohol griff kalt das Salz nicht an, löste aber Chlormagnium auf, weshalb dadurch diese Beimischung möglichst entfernt wurde.

Zwei Analysen mit verschiedenem Salze, leicht in Wasser löslich, ergaben:

	I.	II.	berechnet
Kali.....	22,815	23,285	23,46
Talkerde.....	11,564	10,405	9,94
Chlor.....	0,812	0,277	—
Schwefelsäure..	38,519	39,738	39,76
Wasser.....	26,290	26,868	26,84
	100,000	100,573	100,00.

Die berechnete Zusammensetzung entspricht der Formel $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$, die Uebereinstimmung ist eine solche, dass man mit vollem Rechte ein neues Mineral benennen kann, welches zu Ehren des Finders vom Kainit, Berggeschworenen Schöne in Leopoldshall, als Schönit bezeichnet wurde.

In Analyse I. ist das Wasser als Verlust ermittelt, die geringe Erhöhung der Talkerde und das Minus der Schwefelsäure correspondiren sehr gut mit der grösseren Menge Chlor (0,812 Proc.). Bei Analyse II. wurde auch das Wasser bestimmt. Bei 100° C. entwichen 11,0 Proc.,

etwas mehr als 2 Atom, welche 8,94 verlangen; bei 133° war sämmtliches Wasser = 26,868 Proc. entfernt. Nach Graham verliert $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$ alles Krystallwasser bei 132°.

Natron war gar nicht vorhanden, nur die gewöhnlichen, im Spectralapparate sichtbaren Spuren.

Der Schönit, hier isolirt nachgewiesen, dürfte also die eigentliche Grundlage vom Kainit bilden, einzelne Stücke des Kainites, welche der feuchten Witterung ausgesetzt waren, gaben zerfliessliches Chlormagnium und es hinterblieben krystallinische Rückstände, ganz ähnlich dem besprochenen Schönit. Ein Mal wurde auch ein im Kainit eingesprengtes Salzstückchen untersucht, und als Chlornatrium erwiesen.

Kieserit.

Mit Kieserit bezeichnet man das Vorkommen der schwefelsauren Talkerde, wie es sich reichlich in Stassfurt vorfindet, sowohl gemengt mit dem Carnallit, wie unter demselben zwischen dem Steinsalze.

Die erste Bestimmung der jetzt allein gebräuchlichen Formel $MgO, SO^3 + HO$ geschah durch Rammmelsberg*) schon bei Gelegenheit der Untersuchung des Tachhydrites. Die Untersuchungen, welche ich nach dem ersten Besuche dieses Salzwerkes mit diesem Mineral anstellte und welche zu der Benennung Anlass gaben, betrafen Material, welches unmittelbar vor dem Kalisalzlager entnommen war. Letzteres wurde damals noch nicht ausgebeutet und war der Kieserit theils mit dem unreineren Steinsalze gemengt, theils nesterweise eingesprengt. Die mehrfachen Analysen führten übereinstimmend zu der Formel $MgO, SO^3 + 3\,HO = MgO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$, auch die Kainite geben oft einen derartigen Wassergehalt, was bei der oben besprochenen

*) Poggend. Annal. Bd. 98, S. 261; meine Abhandl. in den Acten der Leopold. Akad. S. 634.

Formel $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$ wohl leicht erklärlich ist.

Spätere Versuche von Siebert und Leopold ergaben $MgO, SO^3 + HO$ und meine zahlreichen, folgenden Analysen haben dies vollständig bestätigt, nur mit dem einen Zusatze, welchen gleichfalls Rammelsberg zuerst ausgesprochen, es findet sich stets etwas mehr, als 1 At. Wasser. Die Formel $MgO, SO^3 + HO$ verlangt 12,965 Procent Wasser; Siebert und Leopold fanden 13,47 bis 14,13; meine Untersuchungen ergaben mit möglichst frischem Material 14,0—14,3—13,56 Proc. Der stets etwas höhere Wassergehalt dürfte sich bis jetzt durch die starke Anziehungsfähigkeit des Kieserites für Wasser erklären lassen.

Der Kieserit bildet weisse, grauweisse, dichte, opake Massen, nach Bischof von dem spec. Gew. 2,517, unter dem Mikroskope zeigt er krystallinische Formen, wahrscheinlich rhombische, genau sind dieselben nicht bestimmbar. Wasser löst das Mineral sehr langsam, aber völlig auf, unter Uebergang zu Bittersalz. Versuche mit ganz frischem Material, durch Wasser oder Alkohol fremde Theile möglichst rasch zu entfernen, führten zu keinem brauchbaren Resultate; besonders Wasser greift schon momentan an. Der Kieserit zieht sehr begierig Wasser an, es zerstört sich dabei der frühere feste Zusammenhalt und entsteht endlich, wie bei der Lösung, Bittersalz.

Siebert und Leopold fanden als Rückstand der wässerigen Lösung öfters Stassfurtit, meine Untersuchungen ergaben meistens mikroskopische Anhydritkrystalle, welche dann gelöst und ermittelt wurden (siehe unten).

Mit wenig Wasser erhärtet der Kieserit analog dem entwässerten Gyps*), ich fand das gleiche Verhalten

*) Bischof lässt sich hierüber folgend aus: „Reichardt gab diesem Mineral die Formel $MgO, SO^3 + 3\,HO$. Die Herren Siewert und Leopold fanden jedoch nur ein Aequivalent Wasser und bestimmten die Formel zu $Mg.O.S.O^3 + H.O.$

auch bei schwach geglühtem Bittersalz. Nimmt man zu Kieserit — $MgO, SO^3 + HO$ — noch 1 Atom Wasser, so erhärtet die Masse sehr leicht und vollständig, bei 2 Atomen bilden sich schon zahlreiche Krystallisationen von Bittersalz; es scheint demnach, analog dem schwefelsauren Kalke, eine durch Erhärten, rasche Bindung von Wasser, entstehende Verbindung von $MgO, SO^3 + 2HO$ zu existiren.

Eine genaue Untersuchung eines Stückes Kieserit im Gemenge ergab mir folgende Bestandtheile:

Schwefelsäure.....	54,163
Talkerde.....	28,113
Chlor.....	2,176
Unlöslich in Wasser..	0,390
Wasser.....	14,300
	99,142.

Der Kieserit findet sich in verschiedenem Gemisch mit Steinsalz oder Carnallit, welche theils eingesprengt vorkommen, theils durchsetzend und umgekehrt.

Anhydrit. Ganz häufig findet man in den in Wasser unlöslichen Theilen des Kieserits Anhydrit in mikroskopisch sehr deutlichen, erkennbaren Krystallen, seltener

---

Letztere Bestimmung ist die allein richtige, das Mineral besteht aus: 87,1 schwefelsaurer Talkerde und 12,9 Wasser." Abgesehen von der angedeuteten, nicht üblichen Ausdrucksweise sind hierbei unrichtig, wie ich schon in meiner Abhandlung, Arch. der Pharm. Bd. CLIV., S. 193 u. f. angegeben habe: 1) Siewert und Leopold bestätigten die ursprünglich von Rammelsberg gegebene Beobachtung und fanden ganz analog etwas mehr wie 1 Atom Wasser. 2) Bischof weicht durch die Angabe der berechneten procentischen Zusammensetzung von den Thatsachen ab, welchen eben so wohl in meinen wie den Abhandlungen von Siewert und Leopold jederseit Rechnung getragen wird und was 3) die eigenthümliche Schreibweise anbelangt, so werden sich die genannten Herren wohl hüten, dieselbe so zu veröffentlichen.

Auf derselben Seite unten erhärtet der Kieserit mit Wasser ganz analog dem Kalkerdehydrat, zur festen, cementartigen Masse.

kommen grössere — bis zu mehreren Linien —, schön und ganz regelmässig ausgebildete Krystalle vor, wie sie früher kaum irgend nachgewiesen worden sind. (Vergl. d. Zeitschr. S. 600, Jahrg. 1865 und Bischof S. 34.)

Steinsalz.

Die ersten Schichten Steinsalz, welche unter dem Kieserit vorkommen, sind noch sehr unrein, durchsetzt oder vermengt mit Kieserit, mit Chlormagnium und namentlich auch trübenden, färbenden, wahrscheinlich noch bituminösen Substanzen. Das ganze Steinsalzlager, so weit es bis jetzt erschlossen ist, wird in einem Winkel von circa 25° von Schnüren anderer Mineralien durchsetzt; dieselben befinden sich in verschiedener Entfernung; nach Bischof beträgt die Stärke der zwischenliegenden Steinsalzbänke 1—6 Zoll. Diese Schnüre bestehen nach den bis jetzt erhaltenen Resultaten aus Anhydrit oder Polyhalit.

Polyhalit. Bei dem ersten Abbau des Steinsalzes wurden diese das Salz durchsetzenden Schnüre für Gyps gehalten und als solche auch in meiner grösseren Arbeit angeführt, da mir bei der festgesetzten Zeit der Veröffentlichung der Acten es unmöglich war, genauere Untersuchungen anzustellen; jedoch machte ich wenigstens auf die nicht mit Gyps stimmenden Resultate der vorläufigen Ermittelung des Wassergehaltes aufmerksam. Genau angegeben ist in der citirten Arbeit, dass das auch zu den späteren Versuchen dienende Material unmittelbar an der Abbausoole neben den Schächten von mir entnommen war und zwar zufällig sehr rein, da, wie gleichfalls angegeben, hier einmal Wasser einige Zeit das Salz gelöst und diese Schnüre blossgelegt hatte. Meine späteren Versuche erwiesen diese letzteren als Polyhalit und wurden im Arch. d. Pharm. Bd. CLIX., S. 104 u. f. veröffentlicht. Die Schnüre sind gewöhnlich kaum 1 Linie stark, jedoch zuweilen auch stärker; sowohl sie selbst, wie meistens auch das nächst anliegende Salz sind dunkel ge-

färbt und sehr leicht kann man durch Erhitzen den Geruch nach bituminösen Substanzen erhalten, welche hier reichlicher auftreten. Endlich enthält dieser Polyhalit auch etwas freien Schwefel, ausziehbar durch Schwefelkohlenstoff oder Aether und beim Erhitzen leicht durch den Geruch der schwefligen Säure kennbar, ebenso auch durch Sublimation zu erhalten. Dass ich Schwefel auch in den in Wasser unlöslichen Theilen des Carnallits, abermals bei dem Vorkommen organischer Substanzen, gefunden habe, ist schon oben seiner Zeit bemerkt.

Die chemische Untersuchung des Polyhalits ergab:

	berechnet:	gefunden:
Kali	15,61	14,177
Kalk	18,63	17,923
Talkerde	6,74	6,927
Schwefelsäure	53,06	51,330
Wasser	5,96	7,474
Chlormagnium	—	0,575
	100,00	98,406.

Die Differenzen erklären sich sowohl durch den Gehalt an Chlormagnium, wie die grössere Menge von Wasser; auf Salze berechnet ergiebt dies:

	I.	II.
Schwefelsaures Kali	26,224	27,90
Schwefelsaure Talkerde	20,557	19,76
Schwefelsauren Kalk	43,444	42,64
Chlormagnium	0,575	—
Chlornatrium	—	3,49
Wasser	7,474	5,75
	98,274	99,54.

II. ist von Bischof in seinem Werkchen mitgetheilt, beide entsprechen der Formel $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 2(CaO, SO^3) + 2HO$.

Bischof giebt ein spec. Gew. von 2,720 an, was mit den bekannten Zahlen (2,7—2,8 Naumann) übereinstimmt. Diese Schnüre von Polyhalit sind öfters umge-

bogen, kehren aber immer sehr bald wieder zur ursprünglichen Richtung zurück; sie zeigen häufig auf der einen Seite linsenähnliche Krystallisationen, wie sie bei dem Gyps vorkommen, im Innern sind sie grauweiss oder blaugrau gefärbt, bei sehr dichten Stücken bis durchscheinend.

Anhydrit. Die Polyhalitschnüre finden sich nach Bischof nur in der oberen Region des Salzlagers, sich anschliessend an den Kieserit und die zerfliesslichen Salze. In den tiefer gelegenen Schichten findet sich sonst in ganz gleicher Weise an Stelle des Polyhalites Anhydrit, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugt habe. Das Vorkommen von Anhydrit wurde übrigens fast bei allen Mineralien Stassfurts mit erwähnt, namentlich im Carnallit, Kainit, Kieserit. Bei meinen ersten Untersuchungen war mir nur diese obere Polyhalitregion zugänglich, weshalb ich natürlich diese Schnüre nur so bezeichnen konnte.

Schwefel. Derselbe wurde früher von mir in dem Polyhalit nachgewiesen, später auch im Carnallit, Bischof fand endlich auch gediegenen Schwefel auf Anhydritschnüren aufsitzend, wodurch sowohl seine Zweifel hinsichtlich meiner früheren Beweise gehoben, wie die directoriale Genehmigung für dieses Vorkommen erlangt wurden.

Steinsalz. Zwischen diesen Schnüren von Polyhalit oder Anhydrit liegt nun in dichten Massen ohne Zwischenräume das Steinsalz, oft in grösster Reinheit, gewöhnlich noch wenig getrübt. Mikroskopische, wie chemische Prüfungen ergaben mir als trübende Theile sowohl Anhydrit-Kryställchen wie Gypsnadeln. Nicht selten, besonders in der oberen Polyhalitregion findet sich vollständig reines, durchsichtiges Steinsalz und hier fand ich auch einzeln eingesprengt einige blau gefärbte Steinsalzstückchen, ganz wie die bekannten, anderweitigen Vorkommnisse es zeigen. Später wurden grössere Mengen, wenn auch ver-

hältnissmässig immer nur wenig, in Leopoldshall gleichfalls in den oberen Schichten gefunden.

Wie schon am Anfange der Arbeit erwähnt, wurden in dem über dem Steinsalzlager vorkommenden Anhydrit Würfel von Salz nebst Gypskrystallen in Drusenräumen gefunden, Bischof fand octaëdrische Steinsalzkrystalle in den Magnesia- und Kalisalzen eingebettet und ich selbst fand kurze Zeit nach Eröffnung der Schächte in den zuerst zugänglichen Salzräumen, demnach in der Polyhalitregion, gleichfalls einen Würfel von Steinsalz, im Salze sitzend, dessen freistehende Ecken die Combinationen des 48flächners zeigten. Sonst ist das Salz in der massenhaften Lagerung dicht und ohne einzelne Krystalle. Auch die Reinheit an eingeschlossenen Gasen oder an Feuchtigkeit ist bei dem Stassfurter Salze bemerkenswerth, nicht selten habe ich kleinere Stücke von dichtem Steinsalze ohne Knistern geschmolzen.

Das specifische Gewicht von reinstem Steinsalz bestimmte Bischof zu 2,20, ich fand 2,201; derbes Steinsalz ergab Bischof 2,16, ich fand 2,1735, demnach völlig übereinstimmend.

In den Mittheilungen der deutschen geologischen Gesellschaft zu Berlin giebt Bischof ferner an, dass er auf den Anhydritschnüren ein Strontian haltendes Mineral, so wie in der Polyhalitregion Hydroboracit und in dem aus den Mergeln tröpfelnden Wasser Lithion gefunden habe; genauere Angaben sind mir bis jetzt nicht zur Hand.

Welch gewaltiger Schatz hier in Stassfurt der Industrie, insbesondere der deutschen, erschlossen, dürfte bei der übersichtlichen Vergleichung der Vorkommnisse leicht hervortreten. Das Königreich Preussen war trotz der reichen Salzquellen nicht im Stande, den eigenen Bedarf, besonders inclusive des Königreichs Sachsen, zu beschaffen; circa 25 Proc. mussten noch auswärts bezogen werden. Heute, nach Erschliessung der Steinsalzbergwerke zu

Stassfurt und Erfurt, liegt es anders; dasselbe Land kann jetzt anderen Staaten nach Wunsch Steinsalz abgeben.

Das gewöhnliche Salz, wie es direct dem Bergwerk entnommen wird und ganz oder zerrieben in den Handel kommt, enthält nach Bischof 94,5 Proc. Chlornatrium, das Uebrige ist Anhydrit — eine Reinheit, wie sie bis jetzt von keinem Steinsalzlager als durchschnittlicher Gehalt geboten werden kann. Das Speisesalz, Krystallsalz, enthält sogar 90 Proc. Chlornatrium; die gewöhnlichen Kochsalzsorten enthalten sämmtlich mehr Verunreinigungen, namentlich an anderen löslichen Salzen. Dennoch stehen der directen Verwendung des gemahlenen Steinsalzes als Kochsalz die Gewohnheiten des Publicums entgegen, welches jetzt das krystallisirte Salz kennt in allen seinen Eigenthümlichkeiten und bei der hohen Steuer, welche darauf liegt, auch diese gewöhnte Form zu verlangen berechtigt ist. Anders wird es sich nach der Aufhebung der Salzsteuer gestalten.

Das Steinsalz findet deshalb vorzugsweise Verwendung zu chemischen Fabrikaten, insbesondere zur Sodafabrication. Folgen wir hierbei den Angaben Bischof's, so wurden in den Jahren 1861—1863 in dem Preussischen Werke jährlich verkauft:

95,100	Ctr.	Steinsalz zum Speiseverbrauch,
195,300	„	zur Viehfütterung,
558,900	„	zu Fabrikzwecken,
849,300	Ctr.	

Die Preise waren zur selben Zeit pro Centner: Stücksalz, wie es aus dem Bergwerke kommt, $2\frac{1}{2}$ Sgr., zerrieben 3 Sgr.; Krystallsalz in Stücken 5 Sgr. 10 Pf., zerrieben $6\frac{1}{2}$ Sgr.; Viehsalz 8 Sgr.; Viehsalzlecksteine $11\frac{1}{2}$ Sgr.

Im Jahre 1864 wurden aber schon von den Preussischen und Anhaltinischen Werken gemeinsam 2,500,000 Centner Rohkalisalze an die Kalifabriken geliefert, ausser mannigfachen anderen Quantitäten für sonstige Zwecke z. B. der Landwirthschaft. Die Wichtigkeit der Kalisalze

für die Industrie und das grosse Bedürfniss erweisen sich aus diesen Zahlen am besten.

Vergleichen wir aber ferner die Vorkommnisse Stassfurts mit den bekannten Bestandtheilen des Meerwassers, so dürfte wohl noch nie ein so einfacher Beweis der Bildung des Salzlagers durch Eindunsten dieser Salzlösung geboten worden sein, noch dazu, wenn man vielleicht die für diesen Vergleich klassische Arbeit von Usiglio (siehe oben) zur Hand nimmt.

Usiglio verdunstete langsam und freiwillig Meerwasser und gelangte zuerst bis zu einer Dichtigkeit von 35,00° B. = 1,32 spec. Gew., die hierbei stattgefundenen Abscheidungen bei 1 Litre Flüssigkeit bestanden aus:

Grade nach Beaumé.	Volumen nach der Verdunstung und Krystallisation.	Abscheidungen bei den verschiedenen Dichten:						
		Eisenoxyd.	Kohlensaurer Kalk.	Schwefelsaurer Kalk.	Chlornatrium.	Schwefelsaure Talkerde.	Chlormagnium.	Bromnatrium.
3,5	1,000	—	—	—	—	—	—	—
7,1	0,533	0,0030	0,0642	—	—	—	—	—
11,5	0,316	—	Spur	—	—	—	—	—
14,0	0,245	—	„	—	—	—	—	—
16,75	0,190	—	0,0530	0,5600	—	—	—	—
20,60	0,1445	—	—	0,5620	—	—	—	—
22,00	0,131	—	—	0,1840	—	—	—	—
25,00	0,112	—	—	0,1600	—	—	—	—
26,25	0,095	—	—	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	—
27,00	0,064	—	—	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	—
28,50	0,039	—	—	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728
30,20	0,0302	—	—	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358
32,40	0,023	—	—	—	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518
35,00	0,0162	—	—	--	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620
		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224

In den übrig bleibenden 0,0162 Vol. Flüssigkeit waren

dann noch enthalten: 2,5885 Chlornatrium, 1,8545 schwefelsaure Talkerde, 3,1640 Chlormagnium, 0,330 Bromnatrium und 5,339 Chlorkalium. Usiglio hat mit solcher Genauigkeit gearbeitet, dass die zuerst ermittelte Zusammensetzung des Meerwassers mit diesen Resultaten möglichst genau stimmt.

Die weitere Verdunstung der Lauge von 35° B. und die Ausscheidung von Salzen waren sehr wesentlich von den Temperaturänderungen, z. B. von Tag und Nacht, abhängig; es krystallisirten Salze aus, die Lauge besass dann wieder ein spec. Gew. von 32—33° B., verdunstete dann abermals zu 35° und gab wieder Salze u. s. w. Allmählig schieden sich nunmehr auch Kalisalze aus. Der Reihenfolge nach bildeten sich folgende Salze:

1) Schwefelsaure Talkerde. Dieselbe schied sich besonders bei Erniedrigung der Temperatur als Bittersalz aus, oft auch nach längerem Abdampfen in anderer Krystallform und mit weniger Krystallwasser. (Kieserit.)

2) Chlornatrium schied sich bei der Concentration am Tage aus.

3) Schwefelsaure Kali-Magnesia = $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$. Dieses Salz bildet sich wiederum gewöhnlich bei Temperaturerniedrigung, ein Uebermass von schwefelsaurer Talkerde begünstigt die Bildung. (Schönit, Kainit.)

4) Chlorkalium — Chlormagnium = $KCl + 2\,MgCl + 12\,HO$. Es ist leicht zerfliesslich und zersetzbar und giebt dann durch Krystallisation Chlorkalium. Es krystallisirt sehr gut und scheint Dodecaëder zu bilden, bei plötzlicher Krystallisation entstehen glänzende, sehr leicht kennbare Nadeln. (Carnallit.)

5) Endlich scheidet sich das sehr leicht zerfliessliche Chlormagnium aus. Von Zeit zu Zeit krystallisiren auch kleine Mengen von Chlorkalium. (Leopoldit.)

So weit Usiglio. Es bedarf wohl keiner Erläuterung, die Erzeugnisse der Verdunstung des Meerwassers

harmoniren genau mit den in Stassfurt nachgewiesenen Vorkommnissen. Betrachtet man die Resultate, so hat man in den sogenannten bunten Salzen oder Kalisalzen Stassfurts eben die Salze der concentrirtesten Mutterlauge vom Meerwasser und, ohne der Untersuchung vorzugreifen, das Brom müsste mehr in dem unreineren Steinsalze enthalten sein. Ich fand Brom in der Flüssigkeit, welche aus den zerfliesslichen Salzen in Stassfurt abgelaufen war; das Material, die weiteren Prüfungen anzustellen, ist mir momentan nicht zur Hand.

Wenn irgendwo, so ist hier in Stassfurt das Bild grossartigster Gestaltung, der Bildung des Steinsalzes dem menschlichen Blicke entrollt worden und die einzige Frage, welche leicht irre führen kann, dürfte sein, welche Umstände waren hierbei die mitwirkenden?

In der Behandlung solcher Fragen ist es ein grosser Fehler, von momentan ausführbaren Experimenten auf die ungemessenen Zeiträume zu schliessen, welche hier sicher in grösster Ausdehnung gebraucht wurden und eben so wichtig ist es umgekehrt, zu vermeiden, Speculationen anzustellen, welche mit den bekannten Thatsachen nicht im innigsten Zusammenhange bleiben. Meine Anschauungen habe ich mir erlaubt, in der Abhandlung über Stassfurt in den Acten der Leopoldinischen Akademie niederzulegen, sie gehen darauf hinaus, alle umgebenden Gebirgsarten in den möglichsten Zusammenhang zu bringen mit den nothwendigen Erscheinungen bei dem Eintrocknen eines Meeresbeckens.

Den kohlensauren Kalk haben schon früher ganze Thierclassen der Lösung entzogen, nur wenig davon enthält noch das der Verdunstung ausgesetzte Meerwasser. Sehr bald beginnt die Ausscheidung des Gypses und so folgen Salze auf Salze, abhängig in ihrer Bildung von Concentration der Lauge, von Temperatur und der sogenannten chemischen Verwandtschaft unter den gebotenen Verhältnissen. So erzeugt sich der Polyhalit oder der Kieserit, oder der Carnallit, Kainit u. s. w. Mit

Bestimmtheit kann hierbei Niemand etwas aussprechen, aber der einfachste Gesichtspunct dürfte auch hier der empfehlenswertheste sein und zur Einsicht der geeignetste.

Endlich wird selbst dem Gypse das Wasser entzogen, ob durch höhere Temperatur, ob durch chemische Verwandtschaft, durch die Gegenwart leicht löslicher und zerfliesslicher Salze? Vielleicht wirkte Alles ein, aber ganz bestimmt spricht hiergegen hohe Wärmegrade, wie sie länger dauernde vulcanische Thätigkeit mit sich führen musste, die ganze Gestaltung der Lagerung und Bildung der Salze, welche genau den ohne alle höhere Wärme erzielten Resultaten Usiglio's entsprechen.

Ueber den Kainit und Kieserit von Stassfurt;

von

C. Rammelsberg in Berlin.

(Abdruck aus der Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Jahrg. 1865.)

Durch die Güte des Herrn Bergmeisters Mette in Bernburg erhielt ich ein mit dem Namen „Kainit" bezeichnetes, neues, kalihaltiges Salz von Leopoldshall, dem anhaltinischen Theil des Stassfurter Salzlagers.

Es bildet eine feinkörnige Masse von gelblicher oder grauer Farbe, wird an trockner Luft nicht feucht, verwittert aber über Schwefelsäure und löst sich in Wasser leicht auf.

Eine Probe der gelben Abänderung, von Herrn Philipp in meinem Laboratorium untersucht, hat gegeben:

Chlor	14,52
Kalium	13,54
Natrium	1,30
Schwefelsäure	32,98
Magnesia	16,49
Wasser	21,00
	99,83.

Der Kainit ist mithin ein neues Doppelsalz

$$(KCl + 2\,MgO, SO^3) + 6\,aq.$$

Eine kleine Menge, etwa $^1/_9$, des Chlorkaliums ist durch Chlornatrium vertreten, denn die Formel

$$\left(\begin{matrix}^8/_9\,K \\ ^1/_9\,Na\end{matrix}\right\} Cl + 2\,MgO, SO^3) + 6\,aq$$

verlangt:

Chlor	14,39
Kalium	14,05
Natrium	1,04
Schwefelsäure	32,42
Magnesia	16,21
Wasser	21,89
	100.

Grössere Stücke sind homogen und sechs Proben einzelner Stellen gaben immer denselben Magnesiagehalt (16,26 bis 17,14 Proc.).

Die graue Abänderung enthält Steinsalz in blätterigen Massen eingewachsen. Eine von denselben gesonderte Probe lieferte:

Chlor	19,61
Kalium	12,00
Natrium	5,63
Schwefelsäure	29,30
Magnesia	14,57
Wasser	17,94
	99,05;

sie enthielt also doch noch ungefähr 10 Proc. Steinsalz beigemengt.

10 Th. Kainit enthalten etwa 27,5 Chlorkalium.

Löst man Kainit in Wasser auf, so krystallisirt zuerst das bekannte Doppelsalz $(KO, SO^3 + MgO, SO^3) + 6\,aq$ heraus, welches Sacchi aus Efflorescenzen vesuvischer Laven durch Auslaugen gewonnen und Pikromerit genannt hat*) und welches Herrmann aus Mut-

*) Roth, der Vesuv, S. 322.

terlaugen der Salzsäure von Schönebeck schon vor langer Zeit beschrieb. Die Analyse gab 10,5—10,62 Proc. Magnesia (berechnet 9,94 Proc.). Dann schiesst Bittersalz, $MgO, SO^3 + 7$ aq, an und in der Mutterlauge bleibt Chlormagnesium und Chlorkalium.

Auch durch Alkohol kann man das Kali-Magnesiasulfat aus der Auflösung des Kainits fällen.

Die Zersetzung des Minerals durch Wasser ist also eine zweifache:

1) $KCl + 2\,MgO, SO^3 = (KO, SO^3 + MgO, SO^3)$ und $MgCl$;
2) $KCl + 2\,MgO, SO^3 = 2\,MgO, SO^3$ und KCl.

Was den Kieserit betrifft, so macht der sehr verschiedene Wassergehalt desselben es nicht unwahrscheinlich, dass er ursprünglich wasserfrei ist. Eigene ältere Versuche, so wie spätere von Bernoulli*) ergaben 1 At. Wasser, Reichardt hatte etwas mehr als 3 At. gefunden, und Proben, die ich neuerlich habe untersuchen lassen, führten zu der Zusammensetzung $2\,MgO, SO^3 + 3$ aq ($18^1/_3$ Proc. Wasser).

Ueber den phosphorsauren Kalk als pharmaceutisches Präparat;

von

G. C. Wittstein**).

Erst kürzlich ist in der Vierteljahresschrift (XIV. 514) darauf aufmerksam gemacht worden, dass es zweckmässiger sei, gewisse in Wasser unlösliche Präparate, statt in trockner, in gallertartiger Form innerlich anzuwenden, weil sie in letzterm Zustande unverhältnissmässig leichter

*) Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellschaft, Bd. XII. S. 366.
**) Von Hrn. Dr. Wittstein als Separatabdruck eingesandt.

vom Magensafte aufgelöst werden. Unter jenen Präparaten befindet sich auch der phosphorsaure Kalk. Der Verfasser scheint es als selbstverständlich zu betrachten, dass der phosphorsaure Kalk, welcher als Medicament dienen soll, die Constitution der weiss gebrannten Knochen haben müsse, denn er spricht nur von derjenigen Verbindung, die man durch Fällen einer Auflösung von gebrannten Knochen in Salzsäure mit überschüssigem kohlensauren Natron bekommt. Ein solcher Niederschlag enthält den phosphorsauren und kohlensauren Kalk in demselben relativen Verhältnisse, wie sie sich in den Knochen befinden ($3\,CaO + PO^5, CaO + CO^2$), schliesst aber auch die übrigen in Wasser unlöslichen Verbindungen der Knochen, nämlich Fluorcalcium, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaures Eisenoxyd ein, die allerdings zusammen nur einige Procente betragen, und von denen das letztere gar nur in äusserst geringer Menge vorhanden ist. Der Niederschlag repräsentirt folglich den ganzen in Wasser unlöslichen mineralischen Theil der Knochen, und wenn der Arzt die Absicht hat, diesen zu verordnen, so eignet sich wohl nichts besser dazu, als eben jenes gelatinöse Präparat.

Es können aber auch Fälle eintreten, wo in der Medicin von einem reinen phosphorsauren Kalke Gebrauch gemacht werden soll. Dass derselbe eine basische Verbindung sein müsse, unterliegt gewiss keinem Bedenken; aber ob $3\,CaO + PO^5$ oder $2\,CaO + HO + PO^5$, diese Frage scheint bisher noch nicht angeregt, um so weniger erledigt zu sein. Die Entscheidung darüber den Aerzten, resp. klinischen Versuchen überlassend, handelt es sich zunächst darum, wie die beiden Phosphate am zweckmässigsten dargestellt werden können. Eine Reihe darüber angestellter Versuche veranlasst mich zu den nachfolgenden Mittheilungen.

Als Material zur Darstellung von reinem phosphorsauren Kalk ist die Knochenasche wegen ihres Gehalts an Magnesia, Eisenoxyd und Fluor unbrauchbar. Der-

selbe muss vielmehr durch Fällen von salzsaurem Kalk mit phosphorsaurem Natron bereitet werden. Zu diesem Behufe trägt man in rohe Salzsäure von 1,06 spec. Gew. (welche 12 Proc. Chlorwasserstoff enthält) so lange von einer abgewogenen Menge Kalkhydrat, als dieses noch aufgelöst wird. 8 Gewth. solcher Säure lösen ungefähr 1 Gewth. Kalkhydrat auf. Die Solution wird dann noch mit $^1/_8$ der verbrauchten Kalkmenge neuem Kalkhydrat versetzt und 24 Stunden unter fleissigem Umrühren damit in Berührung gelassen. Durch diesen überschüssigen Kalk beseitigt man von den Verunreinigungen der rohen Salzsäure das Eisen, Blei, Arsen, während die übrigen wie Schwefelsäure, Chlor, schwefelige Säure keinen Nachtheil bringen. Ferner werden dadurch die im gewöhnlichen gebrannten Kalke stets vorhandenen Verunreinigungen, also mit in Auflösung gegangene Magnesia so wie etwaige Thonerde und Eisenoxyd wieder niedergeschlagen.

a) Handelt es sich um die Erzielung der Verbindung $2\,CaO + HO + PO^5$, so fällt man die filtrirte und mit Wasser stark verdünnte Kalklösung geradezu mit einer Lösung des gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natrons aus. Um des wiederholten Probirens enthoben zu sein, berechnet man sich vorher, wie viel Natronphosphat erforderlich ist, indem man dabei von der Menge des aufgelösten Kalkhydrats ausgeht. Gesetzt die Salzsäure hätte 2 Unzen des letztern aufgelöst, so sind nach der Proportion

$$925 : 4476 = 2 : x$$
$$2\,(CaO + HO)\quad 2\,NaO + HO + PO^5 + 24\,aq$$

zur Fällung des Kalks $9^2/_3$ Unzen Natronphosphat nöthig. Mit dieser Quantität muss man mithin ausreichen, d. h. die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit darf durch weiteren Zusatz von Natronphosphat nicht mehr getrübt werden.

b) Soll aber aus der Fällung die Verbindung $3\,CaO + PO^5$ hervorgehen, so müssen 3 Aeq. Chlorcalcium mit

1 Aeq. Natronphosphat in Action treten. Da indessen letzteres nur 2 Aeq. Natron enthält, so ist noch 1 Aeq. eines Alkalis erforderlich, um das dritte Aequivalent Chlor des Chlorcalciums zu binden. Man hat daher vor der Präcipitation entweder der Kalklösung oder der Natronphosphatlösung die entsprechende Menge Aetzammoniakflüssigkeit zuzumischen. Man berechnet dieselbe, wie die des Natronphosphats, nach der Menge des von der Salzsäure aufgelösten Kalks. Nehmen wir auch in diesem Falle an, es seien 2 Unzen Kalkhydrat in den aufgelösten Zustand übergegangen, so bedürfen wir zur Gewinnung von $3\,CaO + PO^5$ nach der Proportion

1387	:	4476	=	2	:	x
$3(CaO + HO)$		$2\,NaO + HO + PO^5 + 24\,aq$				

$6\frac{2}{3}$ Unzen Natronphosphat, und nach der Proportion

1387	:	213	=	2	:	x
$3(CaO + HO)$		NH^3				

nicht ganz $\frac{1}{3}$ Unze Ammoniak oder 3 Unzen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew., denn dieser enthält gegen 10 Proc. Ammoniak.

Beide Niederschläge werden so lange ausgewaschen, bis das Wasser mit salpetersaurem Silber keine Reaction mehr giebt und dann, je nach Bedürfniss, entweder in Breiform aufbewahrt oder getrocknet.

Es war fast vorauszusehen, dass beide Niederschläge auch nach dem Trocknen in mässiger Wärme noch eine gewisse Menge Wasser chemisch gebunden enthalten würden; doch unterliess ich nicht, mir darüber Gewissheit zu verschaffen, zumal die Angaben der chemischen Lehrbücher in dieser Beziehung lückenhaft sind.

Die Verbindung a fällt in voluminösen amorphen Flocken heraus, welche aber schon nach wenigen Minuten sich stark zusammenziehen und deutlich krystallinisch werden, sich in Folge dessen gut absetzen, auswaschen und trocknen lassen. (Letzteres geschah ohne Anwen-

dung künstlicher Wärme.) Sie bildet dann ein sehr lockeres schneeweisses fein krystallinisches Pulver; unter dem Mikroskope erscheint dasselbe bei einhundertmaliger Vergrösserung als durchsichtige Tafeln von äusserst verschiedener Grösse, deren grösste sich deutlich als zum schiefrhombischen Systeme gehörend erwiesen.

10 Gran desselben verloren unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium nur 0,0625 Gran; hierauf bei 100°C. nichts mehr; bei 140° neuerdings 0,375 Gran; bei 195° wiederum 0,375 Gran, und zuletzt beim Erhitzen bis zur Rothgluth noch 1,900 Gran. Der Gewichtsverlust des im Vacuo getrockneten Salzes betrug also im Ganzen 2,650 Gran, und zwar vertheilten sich diese in der Art, dass bei 140° $^1/_7$, bei 195° abermals $^1/_7$, und bei der Rothgluth $^5/_7$ entwichen. Da nun, wie weiter unten zu ersehen, diese 2,65 Gran 5 Aeq. Wasser entsprechen, so können jene allmäligen Gewichtsabnahmen nicht auf einfache stöchiometrische Verhältnisse zurückgeführt werden.

Das geglühete Salz besitzt noch genau dieselbe Lockerheit, fein krystallinische Beschaffenheit und Form wie das lufttrockne.

Zur Bestimmung des Kalks und der Phosphorsäure wurden neue 10 Gran des Pulvers, da Essigsäure (von 20 Proc. $\overline{A}$) selbst im Kochen nur wenig darauf einwirkte, in Salzsäure gelöst, die Solution mit Ammoniak und dann gleich hinterher (d. h. bevor der dadurch erzeugte Niederschlag krystallinisch geworden war) mit Essigsäure übersättigt; auf diese Weise verschwand er sofort wieder und es konnte nun der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak vollständig ausgefällt werden. In der vom Kalkniederschlage getrennten Flüssigkeit bestimmte man die Phosphorsäure, wie gewohnt, mittelst phosphorsaurem Natron und Ammoniak.

Die Zusammensetzung des im Vacuo getrockneten Salzes ergab sich hiernach wie folgt:

	gefunden	Aequivalente	berechnet
Kalk.....	32,220	2	32,550
Phosphorsäure.	41,214	1	41,292
Wasser.....	26,666	5	26,158
	100,100		100,000

Formel: $2\,Ca + HO + PO^5 + 4$ aq. Die letzten 4 Aeq. Wasser können nicht auf den Namen Krystallwasser Anspruch machen, denn durch ihre Austreibung ändert sich an der ursprünglichen physikalischen Beschaffenheit des Salzes nichts, müssen daher als Hydratwasser bezeichnet werden, während das erste Aequivalent Wasser die Rolle einer Basis spielt.

Diese Verbindung ist seit Kurzem auch als Mineral bekannt. In einem Guano von der Insel Avis im caraibischen Meere fand nämlich E. Moore*) eine Substanz, welche Schnüren von $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll Breite ausfüllte, sehr kleine, aber äusserst glänzende, durchsichtige, gelblichweisse schief rhombische Prismen darstellte, und deren Zusammensetzung der Formel $2\,CaO + HO + PO^5 +$ 4 aq entsprach. Sie wurde zu Ehren des Chemikers Brush mit Brushit bezeichnet.

Durch Eintröpfeln einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons in überschüssiges Chlorcalcium erhielt Berzelius einen Niederschlag in sehr kleinen undurchsichtigen Nadeln, dessen Zusammensetzung der Formel $2\,CaO + HO + PO^5 + 3$ aq entsprach, der also 1 Aeq. Wasser weniger enthielt als der obige. Doch bemerkt Berzelius selbst dazu, dass bei dieser Fällung auch ein wenig $3\,CaO + PO^5$ mit niederfällt.

Die Verbindung b zeigt sich ebenfalls gleich anfangs in voluminösen amorphen Flocken, beharrt aber in diesem Zustande, setzt sich daher auch nur wenig ab und bedarf zum vollständigen Aussüssen sehr viel Wasser und Zeit. Beim Trocknen schrumpft er jedoch beträchtlich zusammen und scheint schliesslich in matt weissen, eckigen,

*) Silliman's Americ. Journ. 2. Ser. XXXIX. 43.

harten, spröden Stücken, welche durch Zerreiben ein rein weisses Pulver geben, das auch unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches wahrnehmen lässt.

10 Gran dieses Pulvers verloren unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium fast gar nichts am Gewichte; bei 100° gaben sie 1,1250, bei 210° weiter 0,5625 und beim Glühen noch 0,5313 Gran ab. Im Ganzen betrug mithin der Gewichtsverlust oder Wassergehalt 2,2188 Gran, und bis zu 100° war etwa die Hälfte des Wassers entwichen.

Die Bestimmung des Kalks und der Phosphorsäure geschah wie oben; auch hier musste, da Essigsäure kaum einwirkte, zur Lösung Salzsäure genommen werden.

Die procentische Verbindung war hiernach:

	gefunden	Aequivalente	berechnet
Kalk.....	42,032	3	41,991
Phosphorsäure.	35,680	1	35,513
Wasser.....	22,188	5	22,496
	99,900		100,000

und die Formel $3\,CaO + PO^5 + 5$ aq.

Das Salz mit 3 Aeq. Kalk enthält mithin eben so viel Wasser chemisch gebunden wie dasjenige mit 2 Aeq. Kalk.

Ueber den Wassergehalt des Salzes mit 3 Aeq. Kalk lagen bis jetzt keine Angaben vor.

Ueber das schwefelsaure Natron-Zinkoxyd;

von

Dr. F. C. Bucholz in Erfurt.

I. In dem Mohr'schen Commentar zur Preussischen Pharmakopöe, 1., 2. und 3. Auflage, findet sich bei dem Artikel „*Zincum sulfuricum*“ die Bemerkung vor, dass die kleine Menge von gebildetem schwefelsauren Natron — bei Gelegenheit der Reinigung dieses Zinksalzes von Eisen durch Chlor und Zinkoxyd — durch Krystallisa-

tion ausgeschieden werde und dass aus diesem Grunde die Methode der durch die Pharmakopöe vorgeschriebenen abgesonderten Fällung eines kleinen Theiles der Flüssigkeit durch kohlensaures Natron nicht unumgänglich nöthig sei.

Es war mir dieser Ausspruch schon damals, als die 1. Auflage gedachten Commentars erschien, auffallend; da sich derselbe aber in der 2ten (jetzt sogar in der 3ten) Auflage wiederholte, so sah ich mich veränlasst, gestützt auf eigene frühere Erfahrungen, bei Darstellung des schwefelsauren Kali-Zinkoxyds (*siehe Trommsdorffs N. Journ. der Pharm., 9. Bd.*) und auf die gütigen Mittheilungen meines verewigten Collegen und Freundes Staberoh, den Gegenstand noch besonders ins Auge zu fassen, um zu finden, ob in vorliegendem Falle nicht die Bildung eines Doppelsalzes und die Verunreinigung des schwefelsauren Zinkoxyds durch dasselbe Platz greifen könne.

II. Es erschien mir die Verfolgung dieses Gegenstandes um so interessanter, weil wichtiger, da es mir nicht entgangen war, dass, im Gegensatze zu der Meinung Graham's, welcher eine Darstellung des schwefelsauren Natron-Zinkoxyds nur unter Anwendung des doppelt-schwefelsauren Natrons für möglich hielt, Karsten dieses Salz durch Zusammenkrystallisiren beider einfachen Salze, des schwefelsauren Natrons und des schwefelsauren Zinkoxyds, darstellen konnte.

III. Demzufolge wurden bei 50° C. concentrirte Lösungen des schwefelsauren Natrons und des schwefelsauren Zinkoxyds hergestellt.

Von diesen Lösungen wurden drei verschiedene Mischungen gemacht, so zwar, dass

1) gleiche Gewichtstheile — 4 Unzen — von jeder Lösung,
2) 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung und 12 Unzen schwefelsaure Zinkoxydlösung, und

3) 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung und 24 Unzen schwefelsaure Zinkoxydlösung

mit einander gemischt und diese drei Gemische in Porcellanschalen wohlverdeckt einer Temperatur von 30° C. überlassen wurden; durch diese sehr allmälige Verdampfung wurden folgende Resultate erzielt:

IV. ad 1) Aus dieser ersten Mischung krystallisirte ein deutliches Salz in durchsichtigen rhombischen Tafeln heraus, welche Krystallform dem schwefelsauren Natron-Zinkoxyd eigen ist. Die Mutterlauge enthielt vorwaltend schwefelsaures Zinkoxyd, worüber man sich nicht wundern darf, da nach stöchiometrischen Verhältnissen etwas zu wenig schwefelsaures Natron genommen worden war.

Dieses Salz verwitterte nicht in warmer Luft und verlor auch sein Wasser erst bei dunkler Rothgluth, wobei von 100 Theilen sich 19,25 Theile Wasser ohne saure Reaction verflüchtigten, also von ähnlichem Verhalten wie bei meiner Analyse des oben erwähnten schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, nur dass in diesem Natronsalze 4 Mischungsgewichte Wasser sich berechneten, während das Kalisalz 6 At. Wasser enthält (19,175 in Procentzahlen berechnet).

Die Prüfung auf Zinkoxyd, Natron und Schwefelsäure wurde auf doppelte Weise veranstaltet, um wegen des Resultates sicherer zu gehen:

Zinkoxyd. Zuerst löste ich 100 Gran in 1000 Gran Wasser und fällte einfach durch kohlensaures Kali, wusch das kohlensaure Zinkoxyd gut aus und glühte es nach dem Trocknen, wobei ich 21,35 Gran Zinkoxyd erhielt.

Hierauf wurde folgende Abänderung des Verfahrens vorgenommen: 100 Gran wurden ebenso in 1000 Gran Wasser gelöst und mittelst Schwefelammoniums im Ueberschuss Schwefelzink gefällt, dieses nach dem Auswaschen in Salzsäure aufgelöst und aus dieser Lösung durch kohlensaures Kali das kohlensaure Zinkoxyd gefällt; dieses

lieferte nach dem Glühen 21,45 Gran Zinkoxyd, demnach annähernd so viel, als auf directem Wege, während diese letztere Zahl dem stöchiometrisch berechneten Werthe sich noch mehr nähert; ich habe sonach in beiden Fällen 1 Mischungsgewicht Zinkoxyd vorgefunden (21,447 in Procentzahlen berechnet).

Natron. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen, Austrocknen und Glühen 38 Gran (Procent) schwefelsaures Natron, in welchem der Berechnung nach 16,65 Proc. Natron und 21,35 Proc. trockne Schwefelsäure enthalten sind.

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure suchte ich als Controle noch durch Zersetzung des in Rede stehenden Natrondoppelsalzes, nach Analogie meiner früheren Untersuchung des Kalidoppelsalzes, mittelst Chlorbaryum nachzuweisen; ich erhielt auf diesem Wege in dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die doppelte Menge des obigen Gewichtes an Schwefelsäure, nämlich 24,72 Proc. (Doppelatom Schwefelsäure 42,718 in Procentzahlen berechnet), welches nahe mit der auf stöchiometrischem Wege berechneten Zahl stimmt, von welcher Zahl sonach 1 Atom (procentisch 21,36) dem schwefelsauren Zinkoxyd angehört.

Als Fortsetzung der Controle bemerke ich, dass in der vom schwefelsauren Baryt abgesonderten Flüssigkeit sich Chlorzink und Chlornatrium in entsprechendem Verhältnisse befanden, so zwar, dass auf ähnliche Weise wie bei meiner früheren Analyse des schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, diese Salze durch absoluten Alkohol getrennt wurden, um aus dem dadurch blossgelegten trocknen Chlornatrium das Natron zu berechnen. Das auf diesem Wege erhaltene Chlornatrium betrug 30,9 Gran, aus welchem sich 16,65 Natron berechnen lassen; ein gut annäherndes Resultat.

Das schwefelsaure Natron-Zinkoxyd besteht demnach aus:

		stöchiometrisch berechnet in Procenten	gefunden
1 At.	Natriumoxyd (Natron)	16,660	16,65
1 „	Zinkoxyd	21,447	21,45
2 „	Schwefelsäure	42,718	42,72
4 „	Wasser	19,175	19,25
	zusammen	100,000	100,07.

ad 2) Die zweite Mischung — 4 Unzen der Lösung des schwefelsauren Natrons mit 12 Unzen von der des schwefelsauren Zinkoxyds — gab schon ein von dem vorigen etwas abweichendes Resultat. Es hatte sich zwar das fragliche Doppelsalz in deutlich erkennbaren Krystallen wie oben ausgeschieden und zeigte eine gleiche chemische Zusammensetzung, doch in bedeutend geringerer Menge, als das angewandte schwefelsaure Natron erwarten liess; bei der zweiten Krystallisation zeigte sich wieder dieses Salz von der charakteristischen Form, doch kamen schon die Säulchen des Zinkvitriols zum Vorschein; bei der dritten Krystallisation war letzteres Salz vorherrschend.

ad 3) Aus der dritten Mischung — 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung mit 24 Unzen schwefelsaurer Zinkoxydlösung — liess sich in erster Krystallisation noch schwieriger ein reines Doppelsalz vorweg ausscheiden; in den drei folgenden Krystallisationen war dies ganz unmöglich, denn es erschienen neben dem vorwaltenden schwefelsauren Zinkoxyd nur ganz kleine Gruppen von der Form des Doppelsalzes.

V. Hiernach erleidet es keinen Zweifel, dass die Bildung eines Doppelsalzes aus Schwefelsäure, Natron und Zinkoxyd nach der Formel:

$$NaO + ZnO + 2\,SO^3 + 4\,HO$$

bei verschiedenen Mischungen der beiden Salze — unter 1, 2 und 3 — statt finden könne, und dass man nicht berechtigt sei, mit Graham anzunehmen, aus einer solchen Lösung beider Salze müssten unter allen Umständen die einfachen Salze einzeln herauskrystallisiren, wäh-

rend die Darstellung dieses Doppelsalzes überhaupt nach ihm nur aus einfachem schwefelsauren Zinkoxyd und doppelt-schwefelsaurem Natron gelingen sollte (siehe oben).

VI. Eben so wenig ist es hiernach statthaft, bei der von der Preussischen Pharmakopöe vorgeschriebenen Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds von Eisen das kohlensaure Natron unmittelbar in die mit Chlor geschwängerte Flüssigkeit zu geben, da es einleuchtend ist, dass bei der hierauf folgenden Krystallisation des Zinksalzes eine dem zugesetzten kohlensauren Natron entsprechende Menge Glaubersalz in die Bildung des qu. Doppelsalzes eingehen müsse, wodurch eine Verunreinigung unausbleiblich eintreten muss. Denn man ist bei der vorwiegenden Menge des Zinkvitriols gegen die viel kleinere des Natronzink-Doppelsalzes ausser Stande, die Grenze genau zu bestimmen, wo sich das letztere gänzlich getrennt hat, da die Löslichkeitsverhältnisse beider — des einfachen und des Doppelsalzes — zu nahe bei einander liegen, wodurch es nicht, wie bei der Bildung und Auskrystallisirung des in 5 Th. Wasser mittlerer Temperatur löslichen schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, möglich wird, das Doppelsalz von den Krystallen des nachfolgenden schwefelsauren Zinkoxyds bequem zu trennen.

Da aber zur Herstellung des kohlensauren Zinkoxyds eine vorhergehende Krystallisation des schwefelsauren Zinkoxyds nicht unumgänglich nöthig ist, so kann sich das Obengesagte natürlich nur auf die Darstellung eines reinen schwefelsauren Zinkoxyds beziehen.

Ueber Reduction des Chlorsilbers;

von

A. Hirschberg.

Dr. Mohr sagt in seinem Commentar zur Preuss. Pharmakopöe, die Reducirung des Chlorsilbers durch

Schmelzen mit kohlensaurem Natron habe den Nachtheil, eine Feueroperation zu sein und das Metall zum Theil als zusammengeflossenen Regulus, zum Theil in kleinen Körnern an den Tiegelwänden hängend und somit leicht Verlust bringend, zu liefern.

Aus früherer Praxis ist mir eine Methode erinnerlich, nach welcher auf dem eben angeführten trocknen Wege, welcher unter Umständen von Werth sein kann, die Reduction leicht und ohne Verlust bewirkt wird. Das Gemenge aus Chlorsilber und kohlensaurem Natron wird hiernach unter Zusatz von etwas Borax in einem Glase, am besten in einem bauchigen, in einem hessischen Schmelztiegel mit feinem Sand umgeben der Reductionshitze ausgesetzt und auf diese Weise das den Verlust bringende Schäumen und Spritzen der schmelzenden Masse auf einen kleinen Raum eingeengt. Das etwa weich werdende Glas hält dennoch die Schmelze zusammen, in welcher man, wenn die Zersetzung erfolgt ist, nach dem Erkalten einen gut geflossenen Regulus findet.

Das sorgfältigste Auswaschen des durch Reducirung des Chlorsilbers mittelst Zink erhaltenen Silberschwamms ist sehr nothwendig; in einem Falle, wo dies nicht geschehen, resultirte ein schwefelgelb gefärbtes, geschmolzenes salpetersaures Silber.

Ihrer Einfachheit wegen ist auch noch die Methode anzuführen, nach welcher das geschmolzene Chlorsilber auf einer Eisenplatte mit Wasser befeuchtet so lange liegen bleibt, bis die Reduction erfolgt ist. Der erhaltene Silberschwamm wird mit durch Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser kalt ausgewaschen. Dass diese Operation auch zur quantitativen Bestimmung des Kohlengehalts des Eisens dient, darf als bekannt angenommen werden.

Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse und zur Darstellung von Präparaten;

von

A. Fröhde.

(Fortsetzung der Mittheilung in Poggendorffs Annalen, Bd. CXIX. Seite 317 ff.) *)

1. Quantitative Analyse des gelben und rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaus und anderer Eisencyanür-cyanid-Blaufarben durch unterschwefligsaures Natron.

Da die Zersetzung von Cyanverbindungen durch unterschwefligsaures Natron schnell, leicht und bei Anwendung niedriger Hitzetemperaturen vor sich geht, so kann man selbiges benutzen, um die Bestandtheile dieser Verbindungen quantitativ zu bestimmen, und zwar möchte wohl auf diese Weise die Menge des Metalls (Eisens u. s. w.) am schnellsten gefunden werden können.

*) Die folgenden Mittheilungen, mit Ausnahme des Vorschlages, unterschwefligsaures Ammoniak zur qualitativen Analyse zu verwenden) wurden im Sommer 1863 der Redaction der Annalen für Physik und Chemie eingesandt, blieben aber liegen. Ich glaubte bis vor Kurzem, dass dieselben, so wie der Anfang des Aufsatzes veröffentlicht seien.

Ich verkenne nicht, dass sie zum Theil nur Vorschläge enthalten; auch bin ich weit entfernt anzunehmen, dass die angegebenen Trennungsmethoden die besten seien, die vorhanden; ich wollte vielmehr nur zeigen, dass sich mit Hülfe des unterschwefligsauren Natrons Trennungen ausführen lassen unter Vermeidung des Schwefelwasserstoffs und Schwefelammoniums, und dass mit diesem Salz ein Gang der qualitativen Analyse unlöslicher oder schwerlöslicher (namentlich Cyan-) Verbindungen eingeschlagen werden kann.

Mit andern Fragen beschäftigt, habe ich augenblicklich keine Zeit, die angegebenen Versuche zu erweitern und zu vervollständigen. Sie sind mit einfachen Mitteln ausgeführt, aber auch mit einfachen Mitteln auszuführen — und das, denke ich, ist ihr Vorzug.

Man schmilzt zu diesem Zwecke die Cyanverbindung mit der entsprechenden, gewöhnlich 4 — 5fachen Menge unterschwefligsauren Natrons, das man, wenn die der Analyse unterworfene Verbindung Krystallisationswasser enthält, unentwässert anwenden kann, löst, nachdem alles Cyanmetall in Schwefelmetall verwandelt worden ist, in Wasser und filtrirt. Das abfiltrirte Schwefeleisen glüht man am besten auf die von H. Rose empfohlene Weise im Wasserstoffstrome mit Schwefel und bestimmt hierauf sein Gewicht. Selbstverständlich kann man es auch in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure lösen und das Eisenoxyd mit Ammoniak fällen, oder die maassanalytische Bestimmung annehmen, sei es durch Chamäleonlösung oder Chromsäure oder unterschwefligsaures Natron, nachdem man reducirt hat. Das Filtrat dampft man mit Salzsäure ein, verjagt diese, indem man zugleich etwa entstandene Persulfocyansäure (Xanthanwasserstoffsäure) zerstört, glüht unter Zusatz von Chlorammonium und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid *).

0,736 krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz gaben auf diese Weise 0,142 Eisenoxyd oder 13,50 Proc. Eisen, während die Theorie 13,27 verlangt und 1,684 Kaliumplatinchlorid = 36,53 Proc. Kalium, welche nach der Rechnung 36,97 sein müssten.

Es ist hier noch auf die Vermuthung Rücksicht zu nehmen, dass sich das entstandene Schwefelcyan durch Glühen zersetzen und durch den Sauerstoff der Luft oxydiren könnte, etwa nach den Gleichungen:

---

*) Eine Zersetzungsmethode mit unterschwefligsaurem Baryt, der sich bekanntlich nach Rammelsberg's schönen Untersuchungen der unterschwefligsauren Salze nach folgender Formel zersetzt: $6BaO,S^2O^2 = 3BaO,SO^3 + 2BaO,SO^2 + 2BaS + 6S$, zur Bestimmung des Natrons in diesen Verbindungen ist später von mir veröffentlicht worden: Erlenmeyer's Zeitschrift für Chem. u. Pharm., 1864, S. 407.

$2\,CyHS^2 + 4\,HO = C^2O^4 + C^2S^4 + 2\,NH^3$ und

$CyHS^2 + 4\,HO = C^2O^4 + 2\,HS + NH^3$ *),

und dass man in Folge dessen kohlensaure Alkalien erhalten würde, so dass man aus der Bestimmung der Kohlensäure die Menge des Cyans berechnen könnte; allein abgesehen davon, dass die aus den Schwefelalkalien des unterschwefligsauren Natrons entstehende Schwefelsäure und schweflige Säure Kohlensäure austreiben würde, lehrten die Versuche, dass die Zersetzung selbst nach anhaltendem Glühen kaum vollständig erfolgte, da noch immer unzerzetztes Schwefelcyan nachzuweisen ist.

2. Trennung von Thonerde und Eisenoxyd.

Statt das Eisenoxyd, wenn es von Thonerde getrennt werden soll, durch Schwefelammonium in Schwefeleisen zu verwandeln und die Thonerde durch Kali auszuziehen, kann man auch ein Gemenge beider durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron Schwefeleisen bilden, die die Thonerde durch Kochen mit Kalilauge auflösen und im Filtrat auf bekannte Weise fällen, während sich das Eisen bequem durch Glühen des entstandenen Schwefeleisens mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrome bestimmen lässt.

0,147 Thonerde, der 1,023 Eisenvitriol beigemengt war, lieferte so behandelt wieder 0,146 Thonerde.

3. Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel.

Bekanntlich fällt man die Oxyde dieser drei Metalle behufs ihrer Trennung durch kohlensaures oder kaustisches Natron bei Siedhitze, glüht und wiegt, erhitzt hierauf in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zum Rothglühen und bringt die Schwefelmetalle in verdünnte Salzsäure, welche nur Schwefelmangan löst, Schwefelnickel und Schwefelkobalt aber ungelöst lässt.

Eben so gut und bequem kann man auch die Oxyde

*) Kekulé, organ. Chemie. I. S. 349.

durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron in Sulfurete verwandeln, Schwefelmangan durch sehr verdünnte Salzsäure ausziehen und weiter bestimmen.

0,302 schwefelsaures Kobaltoxyd ($CO, SO^3 + 7\,aq$), mit beinahe der doppelten Menge Mangansuperoxyd versetzt, wurden mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, bis sich die Schwefelmetalle gebildet hatten. Nachdem das Schwefelmangan durch sehr verdünnte Salzsäure entfernt worden war, wurde der ausgewaschene Schwefelkobalt in schwefelsaures Oxyd verwandelt, abgedampft und geglüht und lieferte 0,168 schwefelsaures Salz, während die Rechnung 0,166 verlangt. Es enthielt noch eine Spur Mangan.

0,229 des Doppelsalzes $MnO, SO^3 + NH^4O, SO^3 + 6\,HO$ mit nickelhaltigem schwefelsaurem Kobaltoxyd gemengt, wurden mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, die Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, filtrirt und im Filtrat mit kohlensaurem Natron das Mangan gefällt. Es wurden 0,044 Manganoxyduloxyd erhalten, welche 0,0409 Oxydul entsprechen, während die Theorie 0,0416 MnO verlangt. — Bei einem andern Versuche enthielt das Mangan Spuren von Kobalt, wie sich durch Hinzuthun geschmolzenen, unterschwefligsauren Natrons durch die blaue Färbung zu erkennen gab.

4. Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd.

Will man bei der Trennung von Phosphorsäure und Eisenoxyd in festem Zustande die Anwendung des Schwefelammoniums vermeiden, womit man bekanntlich, nachdem man in der Lösung durch Salzsäure mit Ammoniak gefällt hat, digerirt, oder hat man es mit geglühtem, schwerlöslichen, phosphorsauren Eisenoxyd zu thun, so schmilzt man die Verbindung mit unterschwefligsaurem Natron und bindet so das Eisen an Schwefel. Das Natronsalz muss selbstverständlich in dem Maasse zugesetzt sein, dass Schwefelnatrium im Ueberschuss entsteht. Man löst in Wasser unter Unterstützung der Wärme, filtrirt

und bestimmt im zurückgebliebenen Schwefeleisen das Eisen; im Filtrat fällt man auf bekannte Weise die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

0,402 phosphorsaures Eisenoxyd, welches nach der Formel $4\,Fe^2O^3, 3\,PO^5$ zusammengesetzt war, lieferte auf diese Weise 0,252 phosphorsaure Magnesia oder 40,10 Procent Phosphorsäure und 0,240 Eisenoxyd = 59,70 Procent.

Zur Controle wurden 0,3815 von demselben phosphorsauren Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung mit unterschwefligsaurem Natron zum Kochen gebracht, — es ist dies bekanntlich die Methode von Fresenius, nur kommt hier statt des schwefligsauren unterschwefligsaures Natron in Anwendung — mit Ammoniak versetzt und gekocht und der Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurden 0,239 phosphorsaure Magnesia erhalten = 40,07 Procent Phosphorsäure, während die Theorie 39,97 Proc. erfordert.

Man kann jedenfalls auch die Phosphorsäure von Bleioxyd und Uranoxyd durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron trennen.

5. *Trennung des Zinns vom Blei und beider durch Phosphorsäure.*

Es ist bekanntlich schwer, wenn man eine Legirung von Zinn und Blei mit Salpetersäure oxydirt, von Blei freies Zinnoxyd zu erhalten. Man schmilzt daher, um diesen Fehler zu vermeiden, die Legirung mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel und trennt durch Lösen in Wasser das Zinnsulfid vom Schwefelblei. Mit eben demselben Erfolge kann man auch die Legirung mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron erhitzen, die entstandenen Schwefelverbindungen mit Wasser digeriren und nachdem alles Schwefelzinn in Schwefelnatrium gelöst ist, von Schwefelblei abfiltriren.

0,317 einer solchen Legirung lieferten auf diesem Wege 0,388 Zinnoxyd = 95,92 Proc. Zinn und 0,020

schwefelsaures Bleioxyd = 4,31 Proc. Blei. 0,622 mit Salpetersäure behandelt gaben nur 0,021 schwefelsaures Blei = 2,31 Proc.; das Zinnoxyd lieferte mit unterschwefligsaurem Natron noch 0,014 schwefelsaures Blei = 1,54 Proc. Blei.

Weniger bequem ist es, auf gleiche Weise das Zinnoxyd von der Phosphorsäure zu trennen, da sich dasselbe in kochender Salzsäure löst; wie bei der Trennung des Zinns vom Blei, muss man auch hierbei einen Ueberschuss des schwefligsauren Natrons anwenden, um eine genügende Menge Schwefelnatrium zu erhalten, weil sonst ein Theil des Schwefelzinns nicht in Lösung geht.

0,2965 phosphorsaures Natron wurden mit Zinnchlorid gefällt, die phosphorsaure Zinnverbindung mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, die Masse in Wasser gelöst, aus dem Filtrat Schwefelzinn durch Salzsäure gefällt und in dem Filtrat die Phosphorsäure durch Magnesia niedergeschlagen. Der Versuch ergab 0,110 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,070 Phosphorsäure. Im phosphorsauren Natron waren 0,0662 enthalten.

Ebenfalls leicht kann man das Amalgam von Zinn durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron in Schwefelmetalle überführen, das Schwefelzinn und Schwefelnatrium in Wasser lösen, abfiltriren und durch Glühen in Oxyd verwandeln. Die Menge des Quecksilbers muss man natürlich aus dem Verlust herleiten.

So lieferten 0,590 Zinnamalgam 0,544 Zinnoxyd = 72,20 Proc. Zinn, übereinstimmend mit einem Versuche auf nassem Wege.

Quecksilbersalze gehen beim Schmelzen mit krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron nicht in reines Schwefelquecksilber, sondern in eine Verbindung von diesem dem Quecksilbersalz über.

So entsteht z. B. beim gelinden Erhitzen von Jodquecksilber mit unterschwefligsaurem Natron eine Verbindung von Jodquecksilber mit Schwefelquecksilber, die sich der Formel $2\,HgS + HgJ$ nähert. Es lieferten näm-

lich 0,830 Jodquecksilber 0,555 Schwefeljodquecksilber und bei etwas längerer Einwirkung 1,036 des Jodquecksilbers, 0,627 der letzteren Verbindung.

Wahrscheinlich lassen sich auch so Antimon von Blei trennen und überhaupt noch gemischte Legirungen mit Hülfe des unterschwefligsauren Natrons zersetzen (Platinlegirungen).

6. Anwendung des unterschwefligsauren Natrons statt einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Schwefel zur Darstellung von Präparaten.

Was man bei der Darstellung gewisser Metallsäuren oder bei ihrer Befreiung von fremden Bestandtheilen durch Erhitzen von Schwefel mit einer Mischung von kohlensaurem Kali oder Natron erreicht, eben dasselbe kann man wohl durch Schmelzen jener Körper mit dem unterschwefligsauren Salze bewerkstelligen. Man hat bei letzterem Verfahren die Vortheile, dass man, da nun einmal das Natronsalz abzuwiegen ist, die zweite Wägung vermeidet und das Mischen von Schwefel und kohlensaurem Alkali umgeht; dass die Schwefelung schon bei geringer Hitze vor sich geht; dass die unterschweflige oder schweflige Säure, welche letztere bei der Zersetzung von ersterer entsteht, jedenfalls ein stärkeres Reductionsmittel ist, als die Mischung von kohlensaurem Alkali und Schwefel, und dass endlich nicht durch Verflüchtigung von Schwefel kohlensaures Natron oder Kali unzersetzt bleibt. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche ergaben günstige Resultate. Es genüge, hier folgende Darstellungsweisen anzuführen, um dahin einschlagende weitere Versuche anzuregen.

Zur Darstellung von Kobaltsalzen schmilzt man bekanntlich die gepulverten Mineralien Spiesskobalt (CoAs) und Kobaltglanz ($CoS^2 + CoAs$) oder den Zaffer, das geröstete Kobalterz, mit 1 Th. Schwefel und 3 Th. Pottasche, und bei der Darstellung des Nickels die gepochten Erze: Kupfernickel (Ni^2As) und Weissnickelkies

(Ni As) mit $1^1/_2$ Th. Schwefel und 2 Th. Soda. Dem Auseinandergesetzten und Versuchen nach kann man ganz dasselbe durch Anwendung von 3 bis 4 Th. entwässerten unterschwefligsauren Natrons erreichen.

Man pflegt ferner behufs der Darstellung von Molybdänsäure Gelbbleierz mit Schwefel (4 Th.) und Soda (3 Th.) oder der sechsfachen Menge von Schwefelkalium zu glühen, zur Zersetzung des Wolframs die vierfache Menge kohlensauren Natrons und eben so viel Schwefel anzuwenden und gewisse Vanadinsäure enthaltende Niederschläge mit kohlensaurem Natron zu schmelzen, um von Thonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure zu trennen; in allen diesen Fällen kann man die entsprechende Menge entwässerten unterschwefligsauren Natrons in Anwendung bringen.

Auch zur Darstellung des Schlippe'schen Salzes, Antimonsulfid-Schwefelnatrium, lässt sich ohne Zweifel statt des Schmelzens von Antimonsulfür mit Schwefel und kohlensaurem Natron zweckmässig unterschwefligsaures Natron gebrauchen. Doch verlangt es Versuche, ob das Verfahren, das im kleinen Massstabe gelungene Resultate ergiebt, bei der Darstellung grösserer Mengen vortheilhaft ist.

7. *Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Phosphor.*

Erhitzt man krystallisirtes unterschwefligsaures Natron mit Phosphor, so scheidet sich Schwefel ab, welcher sich mit dem Phosphor vereinigt, und man erhält je nach der Menge der beiden Körper verschiedene Schwefelungsstufen des Phosphors. Das Nähere darüber mitzutheilen, behalte ich mir vor.

8. *Unterschwefligsaures Natron und organische Verbindungen.*

Dass man auch organische Schwefelverbindungen auf diesem Schwefelungswege erhält, lässt sich voraussehen

und bestätigen Versuche. Versucht aber wurden bisher die Darstellungen von Thiacetsäure und Zweifach-Schwefeläthyl, welche aus den geeigneten Verbindungen (essigsaures Blei und ätherschwefelsaurer Kalk) durch Erhitzen mit entwässertem unterschwefligsauren Natron gewonnen wurden. Das Nähere darüber soll nach Vervollständigung der Versuche mit den entsprechenden Barytverbindungen veröffentlicht werden. Lässt man unterschwefligsaures Natron auf Essigäther in einem zugeschmolzenen Rohre einwirken, so tritt Bildung von schwefligsaurem Aether ein.

9. Unterschwefligsaures Natron vor dem Löthrohr.

Ausser der Nachweisung des Cyans im unterschwefligsauren Natron auf trocknem Wege kann man von diesem Salze noch folgende Anwendungen machen.

Es ist bekannt, wie umständlich, lästig und zeitraubend das Einleiten von Schwefelwasserstoff ist, namentlich wenn man bloss wissen will, ob ein technisches oder pharmaceutisches Präparat durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium fällbare Substanzen enthält. Man muss den Schwefelwasserstoff-Apparat jedesmal erst in Gang bringen und hat dadurch Verluste an Gas, das sich ausserdem sehr empfindlich auf die Nähe wirkend zeigt. Will man daher Präparate auf zufällige Beimengungen oder absichtliche Verfälschungen prüfen, oder in gewissen Mineralien die metallische Base oder Säure erkennen, so lässt sich das sehr einfach durch Schmelzen der fraglichen Substanzen in Porcellantiegeln erreichen.

Man hat hierbei auf folgende Puncte Acht zu geben. In manchen Fällen tritt, wenn man die Salze der schweren Metalle mit unterschwefligsaurem Natron schmilzt, schon während das Krystallisationswasser sich verflüchtigt, Färbung ein, wodurch sich Anhaltepuncte ergeben, die Metalle zu erkennen.

Kobaltsalze z. B. färben sich so intensiv blau oder

blaugrün *); Mangansalze entfärben sich und geben eine weisse Fällung; chromsaure Salze werden durch Reduction zu Oxyd grasgrün, molybdänsaure Alkalien braunroth oder gelbbraun, während bekanntlich in saurer Lösung beim Erwärmen eine tiefdunkelblaue Färbung entsteht u. s. w.

Erhitzt man weiter, bis sich Schwefelnatrium bildet, so entstehen jetzt oder auch schon früher die charakteristisch gefärbten Schwefelmetalle, die man behufs ihrer Trennung und Erkennung, wie unten angegeben wird, weiter behandelt **).

Es scheint ferner, als ob sich das unterschwefligsaure Natron auch als Löthrohrreagens brauchen lassen könnte. Bekanntlich hat man, obgleich die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sich so charakteristisch unterscheiden, dass man in der qualitativen Analyse auf nassem Wege davon häufig Gebrauch macht, doch auf trocknem Wege nur in umgekehrter Beziehung und in sehr vereinzelten Fällen davon Nutzen gezogen, von denen die Erkennung schwefelsaurer Salze durch Schmelzen mit Soda in der innern Flamme und nachherige Schwärzung von Silber oder auch beim Lösen der Hepar durch die violette Färbung von Nitroprussidnatrium am bekanntesten ist.

*) Diese Reaction ist ziemlich empfindlich. Bringt man z. B. auf eingetrocknete unsichtbare Schriftzüge von schwefelsaurem Kobalt auf Papier geschmolzenes unterschwefligsaures Natron, so erscheinen die Schriftzüge schön blaugrün. Das Kobaltsalz färbt auch bei blosser Berührung schon unterschwefligsaures Natron blau mit einem Stich ins Grüne.

**) Namentlich in Präparaten, die in Wasser löslich sind, kann man auf diesem Wege die Verunreinigungen durch Metallsalze leicht erkennen, indem solche Metallsalze in Schwefelmetalle verwandelt werden. Man erhält die Schwefelmetalle dann auf dem Filter. So das Blei im chlorsauren Kali, im *Alumen ustum*, das Eisen und Kupfer im phosphorsauren Natron, im schwefelsauren Kali zugleich mit Zink, die Metallsalze im Salpeter, im kohlensauren Natron, im Glaubersalz, in der schwefelsauren Magnesia des Handels. (Vergl. No. 12.)

Bei Anwendung des Löthrohres oder auch eines Platin- oder Silberdrahtes und in diesem Falle der Spirituslampe würden zunächst die eben erwähnten Farbenveränderungen Kennzeichen der Unterscheidung an die Hand geben. Hierauf oder in andern Fällen gleich tritt nun die charakteristische Färbung der Schwefelmetalle ein, die man bei Anwendung des Löthrohrs durch Erhitzen in der Oxydationsflamme verschwinden, durch erneuten Zusatz von unterschwefligsaurem Salz aber von Neuem hervortreten lassen kann *). Bisweilen zeigen sich noch beim Uebergang des Sulfids in das Sulfür Aenderungen in der Farbe, wie z. B. beim Zinn, bei dem das hellgelbe Sulfid in das braune Sulfür übergeht und in der Oxydationsflamme zu Oxyd wird.

Ferner befördert die Bildung von Schwefelmetall in hohem Grade das Entstehen von Beschlägen, und zwar erhält man so leicht den weissen Beschlag der Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen, den gelben der Blei- und Wismuth- und den braunrothen mit farbigen Rändern (pfauenschweifartigen) der Cadmiumsalze.

Endlich liefert das unterschwefligsaure Natron und noch in stärkerem Grade das Ammoniaksalz ein Reductionsmittel für Löthrohrversuche mit Soda und Cyankalium; man erhält leicht die Metalle von Wismuth-, Blei-, Antimon-, Kupfer-, Silber- und Goldverbindungen in Körnern.

10. *Gang der qualitativen Analyse unlöslicher Verbindungen mittelst unterschwefligsauren Natrons.*

Zur Aufstellung eines Ganges der Analyse unlöslicher Verbindungen und schwerlöslicher oder unlöslicher Cyanverbindungen wurden mit Anwendung der einfachen Spirituslampe folgende Versuche unternommen:

Chlorsilber, mit unterschwefligsaurem Natron ge-

*) Das entstehende Schwefelnatrium färbt das Glas dunkelbraun bei der Schmelzung, bei der Abkühlung entsteht bekanntlich eine rothe oder dunkelgelbe Farbe.

schmolzen, zersetzt sich leicht; man erhält Schwefelsilber, Chlornatrium und die Zersetzungsproducte des unterschwefligsauren Salzes. Es lässt sich so auch das Chlorsilber, das man bei Analysen nach dem Schmelzen erhält, schneller aus den Porcellantiegeln herausbringen, als es durch Reduction mittelst Zinks und Salzsäure geschieht.

Ebenso zersetzen sich Brom- und Jodsilber (Jodquecksilber) leicht; das Filtrat giebt die Brom- und Jodreactionen.

Chromoxyd verändert sich nicht; erst bei Anwendung höherer Temperatur würde sich Chromsulfid bilden.

Cyansilber, Ferro- und Ferridcyansilber zersetzen sich in Schwefelsilber, Schwefeleisen und Rhodannatrium, wie schon erörtert worden ist. Ebenso zersetzen sich leicht die Doppelcyanüre und Cyanide der schweren Metalloxyde, mögen sie leicht löslich in Wasser oder Säuren oder unlöslich darin sein (Blei-, Kupfer-, Wismuth-, Antimon-, Zinn-, Kobalt-, Nickel-, Mangan-, Eisen-, Chrom-, Quecksilber-, Cadmium-, Platin-, Thonerde- (3 Cy, 4 Al), Kalk u. s. w. Cyanverbindungen).

Die übrigen unlöslichen Substanzen: schwefelsaurer Baryt und Strontian, Fluorverbindungen, Kieselsäure und Silicate schliessen sich, sofern die Temperatur nicht so hoch steigt, dass das entstandene schwefelsaure Natron zersetzend wirkt, nicht durch Schmelzen mit dem unterschwefligsauren Salz auf.

Sonach ergiebt sich folgendes Verfahren der Analyse unlöslicher Verbindungen: Man schmilzt mit der mehrfachen Menge unterschwefligsauren Natrons im Porcellantiegel, bis sich die Schwefelmetalle gebildet haben, und zieht A. durch Digeriren mit Wasser einerseits Zinnsulfid und andererseits Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelcyannatrium aus. In einem Theile der Lösung wägt man nach der Zersetzung des Schwefelnatriums durch verdünnte Salzsäure Rhodan mit Eisenchlorid nach, wenn dies nicht schon durch einen Vorversuch mittelst eines Platindrahts geschehen ist; in dem grösseren Theile der

Flüssigkeit fällt man Zinnsulfid durch Schwefelsäure und constatirt im Filtrat Chlor, Brom und Jod auf bekannte Weise.

B. Den Rückstand kocht man mit Salpetersäure und löst so *a*) Silber, Blei, Eisen und Spuren von Chrom; in der Lösung fällt man mit Schwefelsäure Blei, mit Salzsäure Silber, mit Ammoniak Eisen und die Spuren von Chrom, wie dies bekannt ist.

b) Rückständig bleiben Chromoxyd, schwefelsaurer Baryt und Strontian, Fluorcalcium, Kieselsäure- und Thonerde-Verbindungen, unlösliche Kieselsäure (so wie durch Einwirkung der Salpetersäure entstandenes schwefelsaures Blei). Nachdem die schwefelsaure Strontianantimonerde (nebst dem etwa zurückgebliebenen schwefelsauren Blei) durch kohlensaures Ammoniak in Kohlensäure verwandelt worden ist, zieht man diese durch Salzsäure (oder Salpetersäure) aus und erkennt durch Färbung der Alkoholflamme Strontium.

c) Den von schwefelsaurer Strontianerde (und Blei) befreiten Rückstand schmilzt man mit kohlensaurem Kali-Natron und verfährt auf bekannte Weise.

Man kann auch den Rückstand (B.) gleich mit kohlensaurem Ammoniak behandeln, die entstandene kohlensaure Strontianerde und das kohlensaure Blei nach dem Auswaschen mit Wasser mit Salpetersäure ausziehen, welche zugleich auch Silber und Eisen löst (so wie Spuren von Chrom) und die einzelnen Basen auf bekannte Weise constatiren.

Dieser Gang, unlösliche Verbindungen aufzuschliessen, eignet sich besonders, wenn Zinnoxyd zugegen ist, in welchem Falle man sonst eine Mischung von Schwefel und kohlensaurem Alkali nimmt, und ferner bei Untersuchungen von Chemikalien, Droguen und Farben, wobei man auf Silicate und Aluminate nicht näher Rücksicht zu nehmen hat. Es bleiben in diesem Falle nach dem Auskohen mit Salpetersäure nur schwefelsaurer Baryt und Fluorcalcium, so wie die Beimengungen und

Verunreinigungen durch Sand und Thon zurück. Das Fluor macht man, wie sonst üblich, im Rückstande durch concentrirte Schwefelsäure frei und weist es auf bekannte Weise nach.

11. In Säuren schwerlösliche oder unlösliche Cyanverbindungen, Ferro-, Ferrid-, Kobaltid-, Platinverbindungen.

Statt, wie gewöhnlich, diese Körper behufs ihrer Zersetzung mit Aetzkali oder Natron zu kochen, erhitzt man sie mit der vier- bis fünffachen Menge unterschwefligsauren Natrons und bindet so die Metalle an Schwefel.

I. Nach dem Erkalten digerirt man die Masse mit Wasser und zieht die im Schwefelnatrium löslichen Schwefelmetalle: Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelplatin u. s. w., nebst geringen Mengen Schwefelquecksilber, aus und fällt in der abfiltrirten Lösung diese Schwefelmetalle; um dann die einzelnen Metalle weiter zu constituiren.

II. Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide des Quecksilbers, Bleies, Kupfers, Cadmiums, Wismuths, Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans, Zinks und Urans, des Chromoxyds und der Thonerde (gewöhnlich findet sich auch noch ein Theil des Platins in diesem Rückstande) löst man in Salpetersäure, wobei Schwefelquecksilber und ein Theil des Bleies als schwefelsaures Salz zurückbleiben.

Die Lösung versetzt man nach einander mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zur Fällung des Silbers und Bleies.

Man kann nun den gewöhnlichen Gang einschlagen, Schwefelwasserstoff einleiten und so Kupfer, Wismuth, Cadmium fällen, die man auf bekannte Weise nachweist, hierauf mit Schwefelammonium die übrigen Metalle fällen.

III. Oder man übersättigt die Lösung, aus der man Blei und Silber gefällt hat, mit Ammoniak, wodurch Wismuth, Eisen, Uran, Chrom, Mangan und Thonerde sich niederschlagen.

Aus diesem Niederschlage zieht man, wie bekannt, Uran mit kohlensaurem Ammoniak aus, löst die übrigen Oxyde in Salzsäure, fällt Wismuth durch Wasser als Oxychlorür, schlägt mit Kali Eisen- und Manganoxyd nieder und constatirt Chromoxyd und Thonerde in der Lösung; ersteres durch Kochen der Lösung und letzteres durch Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak.

IV. Die ammoniakalische Lösung kann nun noch Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan enthalten. Man schlägt mit kohlensaurem Ammoniak Cadmium (etwas kupferhaltig) nieder, ebenso unoxydirt gebliebenes Manganoxydul und constatirt diese auf bekannte Weise. Die kohlensaures Ammoniak enthaltende Lösung säuert man an und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, oder man fällt mit Alkali Nickel und trennt die übrigen Metalle auf bekannte Weise.

Durch diesen Gang, d. h. durch Verwandlung der Cyanmetalle in Schwefelverbindungen, erspart man das anhaltende Kochen mit Kali oder Natron, vermeidet das längere Einleiten von Schwefelwasserstoff und wendet statt des zweimaligen Behandelns mit Schwefelammonium nur einmal das durch Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandene Schwefelnatrium an. Man gewinnt an Zeit und an Reagentien und erreicht eine vollständige Zersetzung der Doppel-Cyanverbindungen.

12. *Qualitative Analyse in Wasser löslicher Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Ammoniak.*

Auch die löslichen Cyan- und Doppelcyan-Verbindungen, wobei man ausser den schweren Metalloxyden noch auf Alkalien und Erdalkalien zu prüfen hat, kann man, wenn es nicht darauf ankommt, zu erfahren, ob beide fixe Alkalien in der Verbindung enthalten sind, durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron zersetzen (wie erwähnt auch durch unterschwefligsauren Baryt), bei dessen Anwendung auch auf Natron untersucht werden kann.

In diesem Falle gehen durch Wasser ausser den in Schwefelnatrium löslichen Schwefelmetallen Kali (Natron), Magnesia und Kalk in Lösung, welcher letztere sich in dem durch Zersetzung von Schwefelnatrium von Neuem entstehenden unterschwefligsauren Salze oder durch Zusatz desselben leichter löst, und es bleiben ausser den Schwefelmetallen noch schwefelsaurer Baryt und Strontian *) auf dem Filtrum zurück. Man constatirt die einzelnen Basen im Filtrate und Rückstande auf bekannte Weise.

Ebenso leicht und bequem kann man zur Zersetzung der löslichen Cyanverbindungen das unterschwefligsaure Ammoniak anwenden.

Es ist üblich, die löslichen Doppelcyanverbindungen mit einer Mischung von 3 Theilen schwefelsauren und 1 Theil salpetersauren Ammoniaks zu glühen und so alles Cyan als Cyanammonium zu verflüchtigen, wobei man im Rückstande die Basen als schwefelsaure Salze erhält. Dem entsprechend bleiben beim Erhitzen der Substanz mit unterschwefligsaurem Ammoniak die Basen als Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze zurück, während alles Cyan als Ammoniumverbindung fortgeht **).

Man zieht dann 1) die Alkalien, die Magnesia und den schwefelsauren Kalk mit Wasser aus und verfährt auf bekannte Weise.

2) Den Rückstand behandelt man mit Schwefelammonium und zieht die darin löslichen Schwefelmetalle aus, die man in einer Säure fällt.

3) Die zurückgebliebenen Schwefelmetalle löst man in Salpetersäure, wobei schwefelsaurer Baryt und Strontian ungelöst bleiben, indem die schwefligsauren Erden

*) Gemengt mit schwefligsauren Erden, wie Rammelsberg (Poggend. Annal. LVI.) gefunden hat.

**) Man kann die quantitative Analyse alkalihaltiger Cyanverbindungen ebenfalls mittelst des unterschwefligsauren Ammoniaks ausführen; durch die Flüchtigkeit der Ammoniakverbindungen entstehen aber leicht Verluste.

zugleich in schwefelsaure verwandelt werden. Man wendet auf Lösung und Rückstand den oben beschriebenen Gang an.

Hierbei ist aber nöthig im Auge zu behalten, dass mit dem Ammoniaksalze sich zugleich Arsenik und Quecksilber verflüchtigen kann, wie das auch bei der Anwendung von schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak der Fall ist.

13. Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zur Analyse in Wasser unlöslicher Substanzen, die in Säuren löslich sind.

Die in Säuren löslichen Verbindungen verhalten sich folgendermassen beim Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron.

Metalloxyde, basische Metalloxydsalze, Metallamide, kohlensaure und schwefligsaure Metalloxyde gehen in Schwefelmetalle über.

Erden und kohlensaure Erden verwandeln sich in schwefelsaure und schwefligsaure oder bleiben zum Theil unzersetzt. Ebenso verwandeln sich schwefligsaure Erden in schwefelsaure oder bleiben zum Theil schwefligsaure.

Chromsaure Salze gehen in Chromoxyd, Schwefelmetall oder in schwefelsaure und schwefligsaure Salze über.

Arseniksaure Verbindungen geben Schwefelarsen.

Phosphorsaure Verbindungen des Baryts, Strontians und Kalks, der Erden und Metalloxyde gehen in schwefelsaure, schwefligsaure und Schwefelmetalle über, während sich phosphorsaures Natron bildet.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia verliert ihr Ammoniak und das Filtrat giebt bei Zusatz von Ammoniak einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Oxalsaure und weinsaure Erden und Metalloxyde werden derartig zersetzt, dass die Oxalsäure und Weinsäure zerstört wird, während die Erden in schwefelsaure

und schwefligsaure, die Metalloxyde in Schwefelmetalle übergehen.

Borsaure Erden und Metalloxyde verwandeln sich in schwefelsaure und schwefligsaure Erden und Schwefelmetalle.

Es ergiebt sich also folgender Gang der qualitativen Analyse in Wasser unlöslicher Verbindungen nach dem Behandeln mit unterschwefligsaurem Natron.

1) Man zieht durch Digeriren mit Wasser die in Schwefelnatrium löslichen Schwefelmetalle des Arsens, Antimons und Zinns, so wie, falls keine Phosphorsäure da ist, den schwefelsauren Kalk *) und die schwefelsaure Magnesia aus, fällt die Schwefelmetalle durch Salzsäure, filtrirt und constatirt im Filtrat Kalk und Magnesia auf bekannte Weise.

2) Man löst in Salpetersäure die Schwefelmetalle mit Ausnahme des Quecksilbers; schwefelsaurer Baryt und Strontian, so wie durch Oxydation entstandenes schwefelsaures Bleioxyd bleiben zurück.

3) Den Rückstand behandelt man mit Königswasser und löst darin Schwefelquecksilber, während die schwefelsauren Erdalkalien zurückbleiben, trennbar durch kohlensaures Alkali u. s. w.

4) Die in Salpetersäure gelösten Metalloxyde versetzt man successive mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und fällt so Silber und Blei.

5) Das Filtrat enthält Wismuth, Kupfer, Cadmium, die durch Schwefelammonium fällbaren Metalle und Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden. Man schlägt entweder durch Schwefelwasserstoff Wismuth, Kupfer und Cadmium nieder oder constatirt und trennt durch successives Behandeln mit Kali, Ammoniak und kohlensau-

*) der sich bekanntlich bei Gegenwart von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natron, das sich an der Luft aus dem Schwefelnatrium von Neuem bildet, leichter löst. Ist phosphorsaures Natron im Filtrate, so wird sich dasselbe mit dem gelösten schwefelsauren Kalk wieder zum Theil zersetzen.

rem Ammoniak die Metalle, Erden und phosphorsaure Magnesia, wie oben angegeben oder wie es in den Lehrbüchern vorgeschrieben ist.

Bei Befolgung dieses Ganges hat man nicht nöthig, chromsaure und arseniksaure Verbindungen zu reduciren; Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia werden nicht zusammen, wie bei dem gewöhnlichen Gange, niedergeschlagen und lassen sich so leichter constatiren, und man vermeidet wenigstens einmal die Anwendung des Schwefelammoniums. Dahingegen eignet sich selbstverständlich dieser Gang nicht, wenn man es, wie bei Aschenanalysen, nicht mit durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen zu thun hat.

Bemerkung über Vergiftungen durch Kohlendunst *);

von

Demselben.

Durch Bunsen's und Playfair's Untersuchungen der Hohofengase **) ist es bekannt, dass die Steinkohlenrichtgase Cyangas enthalten, und zwar in der Höhe des Ofens von $2^3/_4$ Fuss 1,34 Proc. dem Volumen nach, in der Höhe von $12^3/_4$ bis $13^3/_4$ Fuss aber nur Spuren davon; man weiss ferner, dass sich beim Hohofenprocess Cyankalium in bedeutender Menge bildet; es steht endlich durch Wöhler's Versuche fest, dass die rothgelben metallglänzenden Würfel, welche man früher für metallisches Titan hielt, eine Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan ($TiCy + 3\,Ti^3N$) sind, kurz es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass bei Gegenwart von Kohlenstoff, Stickstoff und Alkali Cyan entsteht.

Man kann daher die tödtliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in eingeschlossenen Räumen bei

*) Siehe die Anmerkung zum vorigen Aufsatz.

**) Vergl. Scherer, Metallurgie.

unvollständiger Ventilation und beim zufälligen Schliessen der Ofenklappe, wenn die Kohlen im Ofen noch glühen, nicht allein der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd zuschreiben, sondern muss diese Wirkung mit der Gegenwart von Cyangas beilegen.

An Steinkohlen kann man bei unvollständiger Ventilation das Cyan schon durch seinen eigenthümlichen Geruch erkennen, wenigstens beobachtete ich solchen an einem nicht gut ziehenden, damit geheizten Ofen wiederholt. Daher erklärt sich die so sehr schädliche Wirkung des Dunstes unvollständig brennender Steinkohlen. Wie bekannt, treten bei Braunkohlen- und Torfheizung und am seltensten bei Anwendung von Holz (namentlich Eichenholz) als Brennmaterial nur unter besonders ungünstigen Umständen Todesfälle ein, da die Schlafenden erwachen und überhaupt die Producte der unvollständigen Verbrennung einen starken brenzlichen Geruch verbreiten, wenn auch häufig Kopfweh und Betäubung beim Einathmen solchen Dunstes zu spüren ist.

Es wäre daher im Interesse, Versuche über die Wirkung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, die mit gewissen Mengen von Cyangas vermischt sind, anzustellen.

Notiz über schwefelsaures Kobaltoxyd mit 4 Aeq. Wasser;

von

Demselben.

Giesst man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd allmälig in kleinen Portionen in gewöhnliches Schwefelsäurehydrat, so entsteht bald ein pfirsichblüthrother pulveriger Niederschlag. Man entfernt die darüber stehende weinroth gefärbte Schwefelsäure, in der sich ein Theil des schwefelsauren Kobaltoxyds aufgeschwemmt befindet, durch Decantiren, bringt den Nie-

derschlag auf eine poröse Thonplatte und lässt ihn so lange liegen, bis er sich trocken erweist. Er hat dann obige Zusammensetzung. 0,239 ergaben 0,1615 Glührückstand = 67,57 Procent schwefelsaures Kobaltoxyd und 32,43 Procent Wasser.

0,226 lieferten 0,236 schwefelsauren Baryt mit 35,85 Procent Schwefelsäure und hinterliessen nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure beim Eindampfen 0,154 schwefelsaures Kobaltoxyd, welche 32,97 Kobaltoxyd entsprechen.

	Gefunden:		Berechnet:	
	I.	II.		
CoO	67,57	32,97	33,04	68,28
SO^3		35,85	35,24	
4 HO	32,43	31,18	31,72	
	100	100	100.	

Das aufgeschwemmte Pulver wurde nicht untersucht.

Palicourea Marcgravii St. Hil., Herva de rato, Rattenkraut;

von

Dr. Th. Peckolt.

Ramulis sub-4-gonis; fol. oblongis acuminatis supetiolatis; stipulis 3pedis; corolla papillosa-tomentosa. Blüht im Januar bis März.

Sie gehört zu der an wichtigen Pflanzen so reichaltigen Familie der Rubiaceen, zweiten Untergruppe *offeae*, nur hat sie hier in Brasilien noch viele Geschwiter, welche sämmtlich die Benennung Rattenkraut haben, n einigen Provinzen mit noch verschiedenen andern Beiamen und alle haben den Ruf als Giftpflanzen, ob mit echt oder Unrecht, muss noch entschieden werden.

Die *Palicourea noxia* wird vorzugsweise zum Rattenödten benutzt, doch nur in frischem Zustande. Dieselbe

wird fein gestossen und mit Fett, Brei oder sonstiger Speise vermischt. Zuweilen wird nur das frisch gestossene Kraut hingelegt, welches, wie die *Valeriana* für die Katzen, für das Rattengeschlecht eine Anziehungskraft ausübt und zugleich tödtlich wirkt.

Ich untersuchte vorzugsweise die *Palicourea Marcgravii*, weil dieselbe hier in grösserer Menge vorkommt und von den andern *Palicourea*-Arten nur stets wenige Exemplare zu erlangen sind. Dieselbe wird hier fast nie als Rattengift benutzt; in mehren Werken habe ich gelesen, dass man die Früchte mit Fett etc. vermischt und als Gift benutzt, doch habe ich seit 18 Jahren beobachtet, dass dieselben nie angewandt wurden. Die Blätter werden für stark diuretisch gehalten und besonders bei Krankheiten der Thiere benutzt, 1 Scrupel bis eine Drachme zu 6 Unzen Infusion, obwohl man nach meiner Meinung die Dosis ohne Nachtheil verstärken könnte. Die getrockneten Blätter der meisten *Palicourea*-Arten sollen als Gift unwirksam sein und ich bezweifle es selbst von einigen im frischen Zustande. Eine Taube wurde von dem frischen Safte der *Pal. Marcg.* getödtet, dahingegen nahm ein Hund bis zu 1 Unze Saft. Er zeigte sich zwar den ganzen Tag sehr matt, frass nicht und harnte oft und wenig, suchte auch oft Wasser auf, war aber am folgenden Tage wieder ganz munter. Spirituöses Extract bis zu 1 Unze gereicht, zeigte nicht die geringsten toxischen Eigenschaften, so dass ich selbst davon einige Gran versuchte, ohne das geringste Unwohlsein zu spüren, nur war eine vermehrte Harnabsonderung bemerkbar, was aber vielleicht erklärbar ist, wenn wir die chemische Zusammensetzung betrachten.

Da die *Palicourea*-Arten beim Trocknen die toxische Eigenschaft verlieren sollen, so musste meine Hauptaufmerksamkeit hauptsächlich auf ein flüchtiges Princip gerichtet sein und wurden deshalb einige Voruntersuchungen mit der frischen Pflanze von *P. Marg.*, so wie auch von *P. nicotianaefolia* vorgenommen. 16 Kilogrm. der

letzteren frischen Pflanzen mit *Kali causticum* destillirt, ergaben eine flüchtige, neutral reagirende flüssige Substanz, welche nach vollständiger Reinigung 0,147 Grm. wog, von Reseda ähnlichem Geruch war und ein Aldehyd zu sein schien. Einer Taube eingegeben, wirkt dieselbe nicht tödtlich. *Palicourea Marcgravii* lieferte ein ähnliches Resultat. Nach vielfachen anderweitigen Versuchen auf flüchtiger Substanz wandte ich folgende Untersuchungsmethode an, welche zwar Resultate lieferte, aber in Hinsicht der flüchtigen Substanz doch nicht befriedigend genug war, weshalb ich später, bei Erlangung grösserer Menge von Material, wieder darauf zurückkommen werde.

25 Kilogrm. frischer, vor dem Blühen gesammelter Pflanzen der *P. Marcg.* wurden ausgepresst (der Pressrückstand A), der ausgepresste Saft betrug 324 Grm., war dunkelgrün, von widerlichem, narkotischen Geruch, ähnlich als wenn man frische Giftschwämme stösst. Fügt man Schwefelsäure hinzu, so entsteht ein dunkelbraunes Präcipitat; in einer Retorte bis zur Hälfte abdestillirt, roch das Destillat schwammartig, reagirte sauer; mit kohlensaurem Natron neutralisirt, bis auf ein Drittel abgedampft, zwei Drittel dieser Portion mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann das übrige Drittel hinzugefügt und mit Aether geschüttelt, denselben verdunstet, erhielt ich 0,063 Grm. einer gelblich gefärbten, ölartigen, sauer reagirenden Substanz, welche in sehr geringer Menge und in Entfernung von lieblich angenehmen, im concentrirten Zustande und in der Nähe von betäubendem, Schwindel erregenden Geruch war. Einer Taube 1 Tropfen mit einem Platindraht in den Schnabel gebracht, tödtete dieselbe sogleich. Doch war die erhaltene Substanz zu gering, um weitere Versuche damit anzustellen und werde ich suchen, später nähere Mittheilungen darüber machen zu können. Es ist die einzige von allen bei der Analyse erhaltenen Substanzen, welche narkotische Eigenschaften gezeigt hat

und verdiente deshalb bei näherer Aufklärung den Namen Myoctoninsäure.

Der Destillationsrückstand wurde von dem coagulirten Eiweiss, Chlorophyll u. s. w. durch Filtriren getrennt und als Präcipitat B. zur weiteren Untersuchung bei Seite gestellt. Die filtrirte saure Flüssigkeit wurde nach Abstumpfung des grössten Theiles der freien Säure zur Syrupsconsistenz verdampft und mit einem Sechstel seines Volumens starker Kalilauge der Destillation unterworfen. Das Destillat roch schwach ammoniakalisch, unangenehm, zeigte kaum Spuren einer alkalischen Reaction, wurde vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit Aetherweingeist behandelt. Die erhaltene Lösung wurde zur Trockne abgedampft, in schwach angesäuertem Wasser gelöst, mit Kali versetzt und mit Aether wiederholt geschüttelt. Die ätherische Lösung verdunstet, lieferte nur 1,500 Grm. seidenglänzende Krystallnadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich waren. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, wo das schwefelsaure Salz glänzende Krystallplatten und das salpetersaure Salz lange Krystallnadeln bildet. Einer Taube von der Lösung gegeben, wirkte nicht tödtlich, und nenne ich es vorläufig Palicourin.

Das Präcipitat B. aus dem Safte wurde mit absolutem Alkohol digerirt, um noch wirksame Substanzen von Chlorophyll und Eiweiss zu trennen. Die alkoholische Lösung destillirt, ergab als Rückstand 5 Grm. eines hellbraunen Harzes, welches keine narkotische Wirkung auf den thierischen Organismus ausübte.

Der Pressrückstand A. wurde mit Alkohol von 0,900 digerirt, so lange sich derselbe noch färbte, ausgepresst, destillirt, der Rückstand der Destillation mit Wasser behandelt, das Harz durch Filtriren getrennt, die wässerige Lösung mit neutralem Bleiacetat versetzt, vom Präcipitat getrennt und dreibasisches Bleiacetat so lange hinzugefügt, als noch Präcipitat entstand; die von demselben getrennte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-

gas zersetzt, filtrirt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und an einen kühlen Ort gestellt, hatte sich eine Menge Krystalle abgeschieden, welche 10 Grm. betrugen und sich als salpetersaures Kali auswiesen. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol geschüttelt, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt, der in Alkohol unlöslichc Bodensatz, welcher 4 Grm. betrug und aus Chlorkalium, Dextrin und brauner geschmackloser Substanz bestand, getrennt, die alkoholische Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, der entstandene Bodensatz wieder getrennt, welcher nach der Verdunstung 150 Grm. betrug und aus 1,550 Grm. salpetersaurem Kali und 148,450 Grm. zuckerhaltigem Extract bestand. Nachdem die ätherische Lösung verdunstet, wurden nur Spuren von Krystallnadeln bemerkbar, der Rest bestand aus 10 Grammen einer braunen, hygroskopischen, stark bitter schmeckenden Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist löslich war; durch Tanninlösung entsteht Fällung und führe ich dieselbe vorläufig als Palicourea-Bitterstoff an; derselbe ist nicht giftig. Das durch neutrales Bleiacetat hervorgebrachte Präcipitat wurde mit Alkohol von 0,867 digerirt, vom Unlöslichen getrennt, die alkoholische Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zersetzt; der Alkohol theilweise abdestillirt und verdunstet lieferte 1,850 Grm. Krystallnadeln, welche durch Erhitzen sich vollständig verflüchtigten und sich weiter unten als die Palicoureasäure ausweisen. Der in Alkohol unlösliche Theil des neutralen Bleipräcipitats wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, zur dünnen Extractconsistenz abgedampft und in die Kälte gestellt; nach einiger Zeit hatte sich ein Conglomerat von Krystallen gebildet, dieselben getrennt, durch schwaches Waschen mit kaltem Wasser von der anhängenden färbenden Substanz zu befreien gesucht und getrocknet. Die Mutterlauge der Krystalle, so wie die Abwaschflüssigkeit abgedampft, lieferte 30 Grm. harzartige Substanz, 34 Grm. Dextrin, anorganische, weinsteinsaure und äpfelsaure Salze, so wie

5 Grm. palicursauren Kalk, 45 Grm. einer in Wasser und Alkohol löslichen, unangenehm schmeckenden Substanz, welche durch Tanninlösung aus der wässerigen Lösung gefällt war und keine narkotischen Wirkungen ausübte, und Gerbsäure. Die trocknen, oben erhaltenen Krystalle bildeten ein braunes Pulver, von welchem man nur durch die Loupe die krystallinische Beschaffenheit bemerken kann, in kaltem und siedendem Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich, dahingegen leicht löslich in absolutem Alkohol, weshalb die ganze Portion darin gelöst, filtrirt und krystallisirt wurde, welche Arbeit sehr oft wiederholt werden musste, um nur stets schwach bräunlich gefärbte Krystallplatten zu erhalten. Am besten gelang noch die Reinigung, wenn die durch Alkohol gereinigten Krystalle getrocknet, fein gerieben und wiederholt mit Aether behandelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und verdunstet wurde. Auf diese Weise wurden die Krystalle fast farblos erhalten und wogen 4,150 Grm. Diese bestanden ebenfalls, wie die aus der alkoholischen Lösung des Bleipräcipitats erhaltenen Krystalle, aus Palicureasäure. Bei einer andern Arbeit wurde das Bleipräcipitat mit absolutem Alkohol wiederholt digerirt, wobei sämmtliche Säuren aus dem in Alkohol unlöslichen Präcipitat entfernt und nicht so viele Mühe durch Reinigen der Krystalle verursacht wurde. Noch billiger ist die Bereitung durch Sublimation, indem das neutrale Bleipräcipitat mit Wasser angerührt, zersetzt, zur Krystallisation abgedampft, die unreinen Krystalle getrennt und getrocknet und wie Benzoësäure sublimirt werden. Das Weitere hierüber bei Palicureasäure.

Der durch dreibasisches Bleiacetat hervorgebrachte Niederschlag wurde auf gleiche Weise behandelt, wie das vorhergehende Präcipität und erhielt ich von der alkoholischen Lösung noch 4,380 Grm. eines Kalisalzes, ferner 0,680 Grm. eines gelben Farbestoffes, welcher nur in Alkalien löslich war. Aus dem in Alkohol unlöslichen

Theile wurden 19,650 Grm. Gerbsäure, 15,940 Grm. Dextrin und 5,436 Grm. Kalksalz ausgeschieden.

Die Gerbsäure wurde gereinigt, indem die zur Syrupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit mit Alkohol von 0,813 wiederholt geschüttelt, die alkoholische Lösung destillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, nochmals mit Bleiacetat behandelt, zersetzt, zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Alkohol gelöst, destillirt und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Palicureagerbsäure bildet ein gelbliches Pulver, stark hygroskopisch; in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und verhält sich gegen Reagentien wie folgt: Mit Ammoniak bräunt sich die Lösung an der Luft, fast grünlich scheinend; mit Barytwasser wird der grüne Schein stärker entwickelt, mit Eisenchlorid entsteht dunkelgrüne Färbung, mit salpetersaurem Silberoxyd fällt sogleich jeder Tropfen der Silberlösung mit grünlichschwarzer Farbe zu Boden; Leimlösung bewirkt starke Fällung; schwefelsaures Chinin wird in hellgelben Flocken gefällt. Brechweinstein und Kalkwasser geben keine Reaction. Die Säure ist in vieler Hinsicht identisch mit der Kaffeegerbsäure.

Palicureasäure. Dieselbe wird dargestellt, wie schon vorher bemerkt; doch erhält man sie durch Sublimation am reinsten; sie bildet dann sternförmig gruppirte, blendend weisse Krystallnadeln; sie ist geruchlos, von stark saurem Geschmack und verflüchtigt sich natürlich vollständig durch Erhitzung. In kaltem und siedendem Wasser ist sie unlöslich, in absolutem Alkohol löslich, in Aether schwer löslich, in ammoniakalischem Wasser leicht löslich und liefert durch Verdunstung glänzende Krystallschuppen; aus kohlensauren Salzen wird die Kohlensäure unter starkem Aufbrausen entbunden. Das Natronsalz bildet feine Krystallplatten in Wasser und Alkohol löslich. Salpetersaures Silberoxyd verursacht in der Säurelösung ein weisses Präcipitat, welches sich in Ammoniak

löst; Eisenchlorid ein dunkel-zimmtfarbenes Präcipitat, in Säuren löslich und später ein weisses Präcipitat ausscheidend. Das Kalksalz bildet prismatische glänzende Krystalle, welche in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Durch Säuren wird die Palicureasäure nicht aus der Lösung gefällt, so dass man sie wie die Benzoësäure erhalten könnte.

Der Harzrückstand B. betrug 11 Grm. und bestand aus 4 Grm. Chlorophyll, welches als schöner grüner Farbstoff benutzt werden könnte, und 7 Grm. Harz.

100 Grm. des von den verschiedenen Analysen gesammelten Harzes bestanden aus 19,047 Grm. α-Harz und 80,953 Grm. β-Harz. α-Harz ist ein Weichharz von der Consistenz eines dickflüssigen Oeles, von dunkelgrüner Farbe, Zeug und Haut färbend und sehr fest haftend, reagirt neutral; erhitzt verbrennt es mit starker Flamme und schwach theerartigem Geruch zu einem sehr geringen Kohlenrückstand. Es löst sich in Alkalien sehr schwer, doch in concentrirter Ammoniakflüssigkeit sehr leicht, eine grüne Lösung gebend und wird durch Säuren als dunkelgrünes Fluidum wieder ausgeschieden. In Aether, Chloroform und Alkohol von 0,867 an ist es löslich, letztere Lösung ist schön grasgrün. Mit Wasser wird kein Hydrat aus der Lösung abgeschieden, bleibt suspendirt und bildet eine grünliche Flüssigkeit; Eisenchlorid hinzugefügt, verursacht keine Farbenveränderung, doch gelatinirt die Lösung nach einiger Zeit. Bleiacetat und Kupferacetat verursachen Präcipitate. Ammoniak zur spirituösen Lösung hinzugefügt, macht dieselbe ein wenig dickflüssiger. Dieses Harz hat sehr viel Annäherndes mit den ätherischen Harzen der Kaffeeblätter.

Das β-Harz ist dunkelbraun, zähe, in warmem Wasser erweichend und klebend; erhitzt verbrennt es mit schwacher Flamme und unangenehmem Geruch zu einer compacten Kohle. In Alkalien ist es leicht löslich und wird durch Säuren in hellgelben Flocken gefällt. In gewöhnlichem Spiritus ist es schon löslich, die Lösung

reagirt sauer. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Die spirituöse Lösung scheidet durch Wasser nach längerer Zeit ein gelbes Hydrat ab. Mit Bleiacetat entsteht gelbes und mit Kupferacetat grünes Präcipitat. Ammoniak verursacht ein schwaches Gelatiniren der Lösung. Eisenchlorid giebt keine Reaction, Silbernitrat krystallähnliche Fällung.

Trocknes Kraut von *Palicurea Marcgravii* wurde mit Säuren und ein anderer Theil mit Kalilauge destillirt, enthielt aber keine flüchtigen Producte.

1375 Grm. trocknes Kraut mit Spiritus von 0,900° sp. Gew. digerirt, ausgepresst, destillirt, den Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen, vom Harz durch Filtration getrennt, mit neutralem Bleiacetat und die vom Präcipitat getrennte Flüssigkeit mit dreibasischem Bleiacetat, die filtrirte Flüssigkeit zersetzt, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Kälte ausgesetzt, lieferte 12,700 Grm. reine Krystalle, welche sich als salpetersaures Kali auswiesen. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol behandelt, die alkoholische Flüssigkeit ergab kein Präcipitat und wurde mit absolutem Aether geschüttelt, die in Aether unlöslichen Substanzen betrugen 30,700 Grm. und bestanden theilweise aus Glucose und einer in Wasser und Alkohol löslichen braunen Substanz, so wie noch Spuren von Harz; die ätherische Flüssigkeit verdunstet, ergab keine Krystalle, sondern eine tabackartig riechende Substanz; wird aber die ätherische Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Chlorcalcium verdunstet, dann erhält man feine seidenglänzende Krystallnadeln, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen und an Gewicht 0,080 Gramm betrugen. Durch Erhitzen wird diese Substanz vollständig flüchtig und scheint das essigsaure Palicurin zu sein. Curcumapapier wird leicht gebräunt. Mit Platinchlorid behandelt entsteht ein hellgelbes Präcipitat.

Das durch neutrales Bleiacetat hervorgebrachte Präcipitat zersetzt und zur Syrupsconsistenz abgedampft, lie-

ferte keine Krystalle; mit absolutem Alkohol behandelt, blieb 0,248 Grm. Rückstand, Dextrin und palicursaurer Kalk. Die alkoholische Flüssigkeit wiederholt mit Aether behandelt, ergab 0,703 Grm. Rückstand, welcher nur aus Gerbsäure und Spuren von Weinsteinsäure bestand. Die ätherische Flüssigkeit verdunstet, ergab keine Krystallisation, sondern 1,200 Grm. eines bräunlichen, sehr unangenehm schmeckenden Extracts, woraus aber durch Sublimation 0,891 Grm. Palicursäure erhalten wurden. Das durch dreibasisches Bleiacetat hervorgebrachte Präcipitat ergab 3,800 Grm. Chlorkalium und noch 0,010 Grammen durch Sublimation erhaltene Palicursäure.

Ich halte die Analyse noch für sehr unvollständig; es müssten wenigstens 100 Kilogrm. des frischen Krautes in Arbeit genommen werden, um etwas befriedigende Resultate in Betreff der flüchtigen Producte zu erhalten. Doch ist die Erlangung dieser Quantität sehr schwierig und kann auch nicht aus der Ferne transportirt werden, da es mir Versuche gezeigt haben, dass die Resultate ganz verschieden sind, ich muss daher auf einen günstigen Zeitpunct warten, ob der Wunsch realisirt werden kann. Besser wird es mir noch gelingen, die Säure in grösseren Quantitäten darzustellen, um ihr durch die Elementaranalyse den richtigen Platz anzuweisen.

Ueber die Darstellung des Hyoscyamins;

von

Prof. Dr. H. Ludwig

in Jena.

Nach der umständlichen Methode von P. L. Geiger (*siehe dessen Handbuch der Pharmacie, I. Bd. 5. Aufl. neu bearb. v. D. J. Liebig 1843, S. 1203*) erhält man, wie Geiger selbst gesteht, öfter nur höchst unbedeutende Ausbeute an Hyoscyamin. Da bei diesem Verfahren das Alkaloid wiederholt und längere Zeit mit Schwefelsäure. Aetzkalk, kohlensaurem Kali, Blutlaugenkohle etc. behan-

delt wird, so leidet es keinen Zweifel, dass dabei ein grosser Theil desselben in Folge dieser Behandlung umgewandelt wird und zum wenigsten seine Krystallisirbarkeit verliert. Ich habe nun durch einen meiner Herren Institutsmitglieder, Stud. pharmac. Friedrich Kemper aus Osnabrück, Versuche anstellen lassen, um nach einer weniger umständlichen Methode Hyoscyamin zu gewinnen. Zunächst aus dem Bilsenkraute, dann aus dem Bilsensamen.

2 Pfd. trocknes Bilsenkraut wurden mit Weingeist von 85 Vol.-Proc. ausgezogen, von dem klaren sauer reagirenden Auszuge der Weingeist zu $^2/_3$ abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt im Wasserbade bis zur Entfernung des Weingeistes erhitzt, darauf erkalten gelassen und durch ein mit Wasser benetztes Filter filtrirt. In dem klaren Filtrate (welches wenige Unzen betrug) wurden 10 Grm. Aetzkali, vorher in wenig Wasser gemischt, gegeben, wonach sich alsbald ein starker methylaminähnlicher Geruch an dem Gemisch bemerklich machte. Dasselbe wurde mit 60 Grm. Chloroform tüchtig durchgeschüttelt, dieses mittelst des Scheidetrichters entfernt und das Gemisch noch einmal mit 60 Grm. Chloroform ebenso behandelt. Das Chloroform von beiden Auszügen wurde bis auf eine Kleinigkeit im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand aus der Retorte in eine Porcellanschale gegeben. Da derselbe keine Krystalle lieferte, wurde er mit etwas Salzsäure aufgenommen und der ungelöst bleibende ölig-harzige Rückstand nochmals mit etwas Salzsäure ausgezogen. Das Filtrat wurde mit überschüssigem Aetzkali und Chloroform behandelt, um das reine Alkaloid in letzterem aufzunehmen. Das getrennte alkaloidhaltige Chloroform wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, um demselben das Alkaloid zu entziehen und die vom Chloroform geschiedene salzsaure Lösung im Wasserbade concentrirt. Der erhaltene syrupartige Rückstand schied keine Krystalle aus. Mit Wasser aufgenommen gab derselbe Fällungen mit Platin-

Aetzkalilauge versetzt und dann mehre Male nach einander mit neuem Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterliess beim Verdunsten das Alkaloid, welches jedoch immer noch keine Krystalle geben wollte, sondern als zähe, wachsartige (beinahe farblose Masse) hinterblieb.

Eine Probe derselben zeigte sich unzersetzt destillirbar und das Destillat zeigte dieselben Reactionen wie vorher. Das Alkaloid wurde jetzt in Benzol gelöst und die Lösung unter einer Glasglocke der langsamen Verdunstung überlassen. Schon nach 12 Stunden hatten sich schöne weisse Krystallnadeln von Hyoscyamin gebildet, deren Lösung alle von Geiger angegebenen chemischen Reactionen dieser Basis zeigte. Auch die stark pupillenerweiternden Eigenschaften konnten an diesem Hyoscyamin beobachtet werden und hatte Herr Professor Czermack hier die Güte, dieselben zu constatiren.

Aus dem Bilsensamen wurde neben dem Hyoscyamin auch eine beträchtliche Menge fetten Oeles und eines guttigelben stickstoffhaltigen Farbharzes gewonnen. Letzteres wurde mechanisch vom fetten Oele getrennt und mit wässeriger Salzsäure ausgezogen, welche keine Basis daraus aufnahm. Nach gutem Auswaschen mit Wasser bis zur Entfernung aller HCl wurde das Harz in Weingeist gelöst. Nach eintägigem Stehen an einem warmen Orte hatte sich ein Theil dieses Harzes wieder abgeschieden. Der Rest wurde durch Abdunsten der Mutterlauge erhalten. Dieses Harz bildet zerrieben ein chromgelbes Pulver, das sich in Alkalien zu feurig gelbrother Flüssigkeit löst. Seine alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit weingeistigen Lösungen von Bleizucker, essigsaurem Kupferoxyd, Silbersalpeter und Sublimat Fällungen. Keine Niederschläge mit $PtCl^2$ und Gerbsäure. Mit HO, SO^3 angerieben, änderte das Harz seine Farbe nicht; auf Zusatz von NO^5 zum schwefelsauren Gemisch trat starkes Schäumen und rothbraune Färbung ein. In Aether löst sich dieses Farbharz völlig auf. Eine Stickstoffbestimmung durch Glühen von 0,5 Grm.

gelbem Hyoscyamusharz mit Natronkalk gab 0,273 Grm. Platinsalmiak (= 3,42 Proc. Stickstoff) und daraus 0,123 Grammen Platin (= 3,48 Proc. Stickstoff).

Das basische gelbe Berberin hat 4,18 Proc. Stickstoff. Ausser der Farbe hat letzteres nichts als diesen geringen Stickstoffgehalt mit unserem gelben Hyoscyamusharz gemein. Diese Versuche wurden im Wintersemester $18^{65}/_{66}$ angestellt.

Director Fr. Lampe's Kräuter-Elixir.

Dieses angeblich erprobte und anerkannt sichere Mittel gegen Krampfzustände jeder Art, insbesondere Magenbeschwerden, Indigestion, Magenkrampf, Cholera-Anfälle, Diarrhöe, Koliken, Brechruhr, Schwindel, Blähungen, Vapeurs, Kopfschmerzen, Asthma, Rheumatismus, Epilepsie u. s. w. dürfte eine Art von *Boonecamp of Maugbitter* und nach folgender Vorschrift anzufertigen sein. (Inhalt der Flasche circa 15 Unzen, Preis 20 Sgr.)

Rec. Fruct. Aurant. immaturi conc. ℥ β
Rad. Calami conc. ʒj gr. xv
Rad. Gentianae rubr. conc.
Cort. Cascarillae conc. ana ʒj
Rad. Curcumae conc. ʒβ
Rad. Rhei conc. gr. xv
Sacch. tost. ℈β vel q. s.
Spir. Vini rectificatissimi ℥ jjβ
Aquae fontis ℥ vβ.

Digere per tres dies in vase clauso, saepe agitando, tum exprime et filtra. Sit coloris subflavo fusci, pond. specif. 0,750 — 0,800.

H. Ihlo.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Semina Wrightiae antidysentericae, ein neues Narcoticum *).

Ein Beitrag zur Pharmakodynamik der Apocyneen, von Privatdocent
Dr. Theodor Husemann
in Göttingen.

Der Liberalität der Herren Gehe und Co. in Dresden verdanke ich das Material zu einer toxikologischen Versuchsreihe mit einem aus Ostindien über England eingeführten, als *Semina Indageer* bezeichneten und von *Wrightia antidysenterica R. Br.* (*Nerium antidysentericum L.*) abgeleiteten Samen **). Es ist derselbe identisch mit dem von Dr. Flückiger in Bern mikroskopisch untersuchten und in der Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie (1865, No. 25) ausführlich beschriebenen, aus derselben Quelle stammenden Samen und wahrscheinlich auch mit demjenigen, aus welchem J. Stenhouse (*Pharm. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. V. No. 10. Febr. 1864.*

*) Im Separatabdruck vom Herrn Verfasser eingesandt.

**) Die erste Probe des Samens erhielt ich im April d. J. von den Herren Bengen u. Co. in Hannover mit dem Bemerken, dass derselbe ein dem Strychnin ähnliches Alkaloid enthalten solle. Meine damit angestellten Versuche belehrten mich bald, dass die Wirkung der Samen dem Strychnin nicht entspreche, wohl aber eine genaue toxikologische Untersuchung nöthig mache. Herr Prof. Phoebus in Giessen hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass die Samen durch die Herren Gehe u. Co. in Deutschland eingeführt seien und waren letztere so freundlich, mir zur toxikologischen Prüfung eine ansehnliche Quantität zur Disposition zu stellen.

pag. 493) ein neues Alkaloid, von ihm Wrightin genannt, darstellte. Da die Verhältnisse dieses Alkaloides auch trotz eines späteren Artikels in dem letztgenannten Journale (Vol. VI. No. 8. Febr. 1865, p. 432), in welchem R. Haines, Prof. der Materia medica an Grants College in Bombay, die Priorität der Entdeckung sich vindicirt, noch sehr wenig aufgeklärt sind — indem weder Stenhouse noch Haines ihre Alkaloide in krystallisirtem Zustande erhielten, auch Haines das seinige nicht aus dem Samen, sondern aus der Rinde von *Wrightia antidysenterica* gewann, endlich die Löslichkeitsverhältnisse in beiden Angaben nicht völlig übereinstimmen*) — so müssen wir bedauern, dass unser Mate-

*) Ueber die Darstellung des Alkaloids, für welches wir im Einklange mit Herrn Dr. Flückiger den Namen Conessin, welchen Haines vorschlägt, adoptiren möchten, da Wrightin für nicht britische Augen, Ohren und Zungen in gleicher Weise beleidigend scheint, bemerkt J. Stenhouse: Die Samen enthalten viel Fett und sind daher schwer zu zerkleinern. (Soll wohl richtiger heissen: zu stossen; ich habe sie immer mittelst einer Kaffeemühle ohne Mühe zu sehr feinem Pulver verarbeitet. H.) Sie wurden gestossen und in einem Verdrängungsapparate mittelst Schwefelkohlenstoff von dem fetten Oele befreit, letzterer verjagt und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht. Das nach dem Verdunsten des Weingeistes erhaltene Extract gab mit verdünnter Salzsäure eine klare Lösung, worin bei gehöriger Concentration unter dunkelgrüner Färbung durch Ammoniak und kohlensaures Natron ein flockiger Niederschlag entstand. Mit Natronkalk verbrannt, giebt dieser alkalische Dämpfe und ein kalisches Oel aus, welches beim Erkalten erstarrt. Der Niederschlag, das Alkaloid, ist in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Wasser und kochendem Weingeist löslich; krystallisirt konnte es nicht erhalten werden. Die Lösungen desselben in Säuren geben nur harzartige Salze, welche, wie die Base einen ausserordentlich anhaltenden bittern Geschmack haben. Tannin fällt essigsaures, nicht aber salzsaures Conessin. Starke Salpetersäure oxydirt das Alkaloid zu Oxalsäure ohne Bildung von Pikrinsäure. Platinchlorid und Goldchlorid erzeugen in salzsaurem Conessin gelbe, unkrystallinische, Sublimat reichliche weisse flockige Fällung. — Haines gebührt die Priorität der Entdeckung eines in *Wrightia* enthaltenen Alkaloids ohne Zweifel. Er theilte schon im October 1858 in

rial zur Darstellung genügender Mengen des Alkaloids nicht ausreichend erachtet werden konnte und dass unsere Untersuchung sich auf die toxikologische Untersuchung der Samen selbst und daraus dargestellter Extracte beschränken musste.

---

den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft die Entdeckung eines neuen Alkaloids aus der Inda-Rinde der Bazare (Rinde von *Wrightia antidysenterica*) mit, welches er damals Nereïn nannte, jetzt mit dem Namen Conessin belegt. Er beschreibt die Base als unkrystallisirbar, sehr scharf bitter schmeckend, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Wasser. Es soll nur zu etwa 1 per Mille in der Rinde vorhanden sein und vermuthet Haines, dass die Samen mehr davon enthalten. Zur Darstellung desselben wurde die Rinde grob gepulvert, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Weingeist erschöpft. nach Verdampfen des letzteren der syrupartige Rückstand aus Bleizucker und etwas Ammoniak zur Trockne verdampft und mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung gab einen braungelben harzartigen, durchaus unkrystallisirbaren Rückstand von äusserst bitterem und kratzendem Geschmack. Er erweicht bei 71° C., schmilzt unter 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die salzsaure Lösung des Conessins giebt mit Platinchlorid einen flockig gelben, nicht krystallisirenden Niederschlag, worin Haines 24,06—25,06 Platin fand. Die Elementaranalyse führte Haines zu der vorläufigen Formel $C^{24}H^{22}NO$. — Ueber weitere chemische Verhältnisse der *Sem. Indageer* sind die mikrochemischen Mittheilungen von Flückiger a. o. a. O. noch von Belang. Nach Flückiger besteht die Samenhaut aus einer äusseren Schicht sackartiger, radial sehr lockerer bräunlicher Zellen mit dünnen gestreiften Wänden und spärlich körnig wolkigem Inhalt und aus einer inneren, aus kleinzelligem, zartem, tangential gestrecktem Gewebe ohne Inhalt gebauten Schicht. Der Hauptinhalt der äusseren Schichtzellen sind grosse, ausgezeichnet schön ausgebildete Kalkoxalat-Krystalle des monoklinischen Systems, welche in grosser Menge abgelagert sind und leicht isolirt werden können. Ausserdem zeigt die auf Zusatz von Eisenlösung eintretende Schwärzung das Vorhandensein von Gerbsäure an. Jod scheint da und dort ein Amylumkörnchen anzudeuten. Das dickwandige Parenchym des Eiweisses strotzt von Oeltropfen. Der Embryo enthält ziemlich zahlzeiche Krystalldrusen, nicht einzelne Krystalle, von Kalkoxalat. Jod färbt den Inhalt des Samengewebes nur braun, Eisenlösung bewirkt einen sehr schwachen grünlichen Ton.

Der Name *Indageer* ist zweifelsohne corrumpirt aus dem Hindostanischen Worte *Inderjow* oder *Indurjuo* *), mit welchen nach Dan. Hanbury und O'Shangnessy die arabisch *lissan al asafir* (Vogelzunge) genannten Wrightia-Samen belegt werden (Mittheilungen von Hanbury an Stenhouse a. o. a. O.; O'Shangnessy im Bengal Dispensatory [Calcutta 1841] p. 446).

Ausser den Samen von *Wrightia antidysenterica* werden übrigens nach O'Shangnessy auch noch diejenigen anderer Apocyneen als *Indurjuo* bezeichnet und macht man in Indien einen Unterschied zwischen *Indurjuo shereen* (*sherin*) = milde, den Samen der *Wrightia*, und *Indurjuo tulkh* = bittere, den Samen von *Holarrhena pubescens Donavan* (*Echites pubescens Bush.*) und *H. dysenterica* (*Echites antidysentericus Roth*). Die auffallende Bitterkeit unserer Samen könnte zu der Ansicht leiten, dass wir es mit den letzteren zu thun hätten; indessen wird auch von O'Shangnessy selbst hervorgehoben, dass die Wrightia-Samen einen intensiv bitteren Geschmack besitzen und die von J. Stenhouse untersuchten, intensiv bitteren Samen sind von einem der besten Kenner ostasiatischer Droguen, von Hanbury, als von der *Wrightia* herrührend, bestimmt worden. Es ist daher auf das Hindostanische Beiwort kein besonderes Gewicht zu legen. Ich habe im Anfange meiner Untersuchung vor Allem deshalb an der Identität meiner Samen mit denen von *Wr. antidysenterica* Zweifel gehabt, weil alle Botaniker der Gattung *Wrightia* einen schopfigen Samen beilegen und meine *Semina Indurjuo* nicht die Spur von einem Schopfe darbieten. Dieser Mangel würde aber auch in gleicher Weise die Gattung *Echites* als Mutterpflanze ausschliessen. Es ist aber das angeführte Moment

*) *Inderjow* soll nach Prof. Sprenger in Bern, zufolge Flückiger's Mittheilung, Gerste des Gottes Indra bedeuten. Der Name Vogelzunge kennzeichnet sehr gut die eigenthümliche Farbe des Samens, wie auch Flückiger hervorhebt.

wohl nur von sehr untergeordneter Bedeutung, da unsere *Semina Indurjuo* auffallend frei von fremden Beimengungen sind, was sich nur dadurch erklären lässt, dass dieselben wiederholten Reinigungsprocessen durch Sieben u. s. w. unterworfen wurden, wobei der leichtere Schopf natürlich auf und davon ging. Ich hatte gehofft, die Frage durch Aussäen zu entscheiden; indessen, sind die Anfangs Mai im hiesigen botanischen Garten ausgesäeten Samen bis heute (Anf. August) nicht aufgegangen. Ich halte mich indessen aus folgenden Gründen für berechtigt, die von mir experimentell geprüften Samen als von *Wrightia antidysenterica* abstammend zu bezeichnen:

1) Die Samen*) gleichen an Form und Farbe vollständig denen anderer Angehörigen der Gattung *Wrightia*, namentlich der von Wight abgebildeten *Wr. coccinea Don.* und *Wr. tomentosa Röm. et Schulte* (R. Wight, Icon. plantar. Ind. oriental. Vol. II. 443. 444. Madras 1843; weniger dem nach Wight's Abbildungen viel kleineren Samen von *Wrightia tinctoria.* Ich habe die Farbe namentlich auch an unreifen Samen der *Wrightia tomentosa* von einem im Herbarium des Herrn Hofrath Grisebach befindlichen Exemplare ganz gleich gefunden**).

*) Flückiger (a. o. a. O.) nennt die Form der Samen mit Recht charakteristisch und die arabische Vergleichung mit einer Vogelzunge höchst treffend. Ich gebe hier seine auf Form und Farbe bezüglichen Angaben, denen ich Nichts hinzuzufügen habe, wieder: Sie sind länglich-lanzettlich, 10—15 Millimeter lang, bis 4 Mm. breit, auf der einen Seite gewölbt, auf der andern flach oder rinnenförmig, mit abgerundetem, etwas zugeschärftem Rande. Gegen die abgerundete und geschopfte Spitze hin sind sie meisselartig geschärft. Meist sind die Samen etwas gedreht oder rückwärts gekrümmt, am Nabel etwas dunkler und abgestutzt. Die Farbe und Beschaffenheit der Oberfläche erinnert ganz an die Samenhaut der Mandeln, doch ist sie bisweilen mehr graulich als braun.

**) Flückiger hat die Beschaffenheit des Embryo genau folgendermassen beschrieben: Der Querschnitt zeigt unter der dünnen lederigen Samenhaut einen höchst eigenthümlich gefalteten, von einer schmalen Eiweisszone umschlossenen geraden Embryo.

2) Die Beschaffenheit des Embryo ist dieselbe, wie sie Wight als der unter dem Namen *Wrightieae* zusammengefassten Apocyneen-Tribus zukommend beschreibt und von *Wrightia molissima Wallich* abbildet, entspricht dagegen in keiner Weise der von demselben Schriftsteller für die Tribus der *Echiteae,* zu welchen *Holarrhena* gehört, beschriebenen und nach *Anadendron Candolianum* abgebildeten. Bei den Wrightieen ist der Embryo eigenthümlich gefaltet; bei den Echiteen ist von einer solchen Faltung nicht die Spur vorhanden (R. Wight, Illustrations of Indian Botany etc. Vol. II. Plates 154 and 154 b. p. 163, Madras 1850).

Der von Flückiger gegebenen Beschreibung der *Semina Wrightiae antidysentericae* habe ich nur folgende Gewichtsbestimmungen hinzuzufügen: Die grössten Samen wiegen durchschnittlich 0,03—0,04 Grm. Das Gewicht der kleineren, übrigens vollkommen entwickelten Samen schwankt zwischen 0,008—0,02 Grm. Die grösseren Samen bilden übrigens in dem von mir zur Untersuchung benutzten Material den überwiegenden Theil.

Ueber die Wirkung der fraglichen Samen ist so gut wie gar nichts bekannt. Nach O'Shangnessy gelten sie in Ostindien als wurmtreibend. Gemäss den Mittheil-

Seine Blättchen sind nämlich der Länge nach in jeder Blatthälfte doppelt zickzackmässig gefaltet, so dass das eine Blatt das andere auf das Genaueste umschliesst, wodurch die rinnenförmige Gestalt des Samens entsteht. Nach dem Aufweichen lässt sich der Embryo leicht unversehrt aus seiner Umhüllung herausziehen; in der herzförmigen Basis der Cotyledonen erscheint dann das dicke, gerade, 3 Mm. lange Würzelchen. Von der Richtigkeit dieser Angaben hatte ich mit Herrn Assessor Dr. Lantzius-Beninga mich zu überzeugen Gelegenheit. — Es würde dies die Identität der von Flückiger und mir untersuchten Samen erweisen, selbst wenn die Bezugsquelle beider nicht ausdrücklich als dieselbe bezeichnet werden könnte. — Mich durch Durchschnitte von frischen Samen anderer Wrightia-Arten von der Analogie meiner *Semina Idurjuo* zu überzeugen, war ich bisher nicht im Stande, da meine Bemühungen, mir *in specie* die Samen von *Wrightia tinctoria* zu verschaffen, ohne Erfolg geblieben sind.

lungen von J. Stenhouse sollen die Samen nach Angabe von Hanbury in gleicher Weise benutzt werden, wie die Rinde, welche den Namen *Codago pala* oder Conessi-Rinde führt. Diese im verflossenen Jahrhundert auch in den europäischen Arzneischatz übergegangene Rinde *) dient besonders gegen Dysenterie und Diarrhöen überhaupt, weshalb sie auch den Namen *Cortex profluvii* führt; ferner gegen Flatulenz, Verdauungsbeschwerden und *bilious affections.* Eine Abkochung der Samen in Milch wird in Indien gegen Hämorrhoidalbeschwerden gebraucht. Hanbury verweist für diese Angaben auch auf eine mir unbekannt gebliebene Arbeit von Waring in Tra-

*) Auf die Conessi-Rinde mag ich mich hier nicht weiter einlassen, da sie bereits der Geschichte anheimgefallen ist. Ich habe dieselbe niemals gesehen und konnte sie auch trotz vieler Bemühungen nicht erhalten; sie fehlt u. A. auch in der ausgezeichneten Sammlung des Herrn Med.-Raths Wiggers. Die wenigen kleinen Rindenstückchen, welche als Verunreinigung zwischen den von mir benutzten *Semina Wrightiae antidysentericae* sich fanden, hatten einen viel weniger energischen bitteren Geschmack, als die zerkauten Samen, deren Samenhaut übrigens, wie auch Flückiger richtig bemerkt, der Bitterkeit ermangelt. Hervorheben muss ich nur, dass auch die Abstammung der Conessi-Rinde von *Wrightia antidysenterica* Zweifeln unterliegt. Was Rheede im Hortus Malabaricus 47. als Stammpflanze der *Codago Pala* abbildet, und zwar unter der Bezeichnung *Nerium antidysentericum L.*, ist nicht die *Wrightia antidysenterica*, sondern die oben schon genannte *Halorrhena antidysenterica* (vollständig übereinstimmend mit einem Exemplare von Hrn. Hofr. Grisebach's Herbarium), von der zum Theil die *Indurjuo tulkh* abstammen. Einzelne Autoren, wir Dierbach. Kosteletzky, nehmen geradezu an, dass nicht *Wr. antidysenterica* die Conessi-Rinde liefere; dies ist nun nach O'Shaugnessy's und Hanbury's Angaben ganz gewiss eine irrthümliche Annahme und die darauf bezüglichen Angaben Hamilton's in dessen Commentar zum *Hortus malabaricus*, welche Dierbach in Geiger's Magazin für Pharmacie 1829, Bd. 27. p. 36 — 38 mitgetheilt hat, drücken sich in dieser Richtung nur sehr unbestimmt und schwankend aus. Immerhin ist es aber möglich, dass früher und auch jetzt noch die Rinde verschiedener Apocyneen, besonders auch von Halorrhena-Arten, als Conessi-Rinde verkauft wurde und wird.

vancore (*Principal indigenous Tonics of India*). Wenn die Samen bei den genannten Affectionen jemals Hülfe geleistet haben, so dürfte dies bei den Dysenterien in Folge ihres (von Flückiger mikrochemisch nachgewiesenen) Gerbstoffgehaltes, bei den Verdauungsbeschwerden in Folge des in ihnen enthaltenen bitteren Conessin, bei den Hämorrhoidalbeschwerden vielleicht auch in Folge ihres Gehaltes an fettem Oele geschehen sein *).

Dass die Samen von *Wrightia antidysenterica* giftige Eigenschaften besitzen, ist bisher unbekannt geblieben **). Meine dies beweisenden Versuche haben sich auf Frösche, Kröten, Tauben und Kaninchen erstreckt. Ich experimentirte sowohl mit den Samen selbst, als mit verschiedenen

*) Von O'Shangnessy wird die Rinde ausserdem als Febrifugum bezeichnet. Lind (*Diseases in hot climates, p. 308*) nennt als ein vortreffliches Mittel wider hartnäckige Intermittentes den *Cortex Tellicherry*, welche Bezeichnung nach Brocklesby auch für die Conessi-Seea oder Conessi-Rinde gebraucht werden soll. Bei Rosenthal findet sich noch angegeben, dass die Wurzel von *Wrightia antidysenterica* in Abkochung bei Gicht, die Wurzelrinde bei Angina angewendet werde. Es ist zu bedauern, dass in der so überaus fleissigen *Synopsis plantarum diaphoricarum* (Erlangen, 1862) leider die Angabe der Quellen fehlt, aus welchen ihr Verfasser schöpfte. Von anderen Wrightien scheint übrigens ähnlicher Gebrauch gemacht zu werden, wie von den Theilen der *Wr. antidysenterica*; so von *Wr. tomentosa* und *Wr. tinctoria*; hinsichtlich letzterer, die als Indigopflanze bekannt ist, fehlt bei Rosenthal die Verwendung der gekauten Blätter wider Zahnweh, nach R. Wight (Illustract. etc., p. 162) in Mogalore gebräuchlich. Die beste Form der Darreichung der Conessi-Rinde soll übrigens nach O'Shangnessy ein Infusum von ℥vjjj (e ℥ β), davon 3mal täglich ℥j, sein.

**) Auch die toxischen Eigenschaften der Conessi-Rinde sind von den meisten Autoren übersehen worden. Von Monro u. A. ist sie als tonisch adstringirendes Mittel gerühmt. Nur Brocklesby (*Observations on camp diseases, p. 194*), hat, wie sich bei Murray, (*Appar. medic. Vol. I., p. 543*) findet, ihr narkotische Eigenschaften zugeschrieben, weil die Gabe von 2 Drachmen innerhalb 24 Stunden verbraucht, bei einem Patienten *Spasmus cynicus* bewirkte. Brocklesby will, beiläufig bemerkt, von Cort. Conessi keine wesentlichen Erfolge bei Dysenterie

Extracten. Hauptsächlich machte ich von einem alkoholischen Extracte Gebrauch. Dies war von dunkelbrauner Farbe, eigenthümlich narkotischem Geruche, und intensiv bitterem Geschmacke, fast fest, im Wasser nur zum Theil mit trüber Farbe löslich. Ein Theil der zerkleinerten Samen lieferte etwa $^1/_7$—$^1/_6$ seines Gewichtes an alkoholischem Extract. Ferner wurde ein wässeriges Extract benutzt, das mehr hellbraune Farbe hatte und nicht so intensiv auf Geruchs- und Geschmacksorgane reagirte; die Samen lieferten etwas geringere Ausbeute dieses Extracts. Endlich experimentirte ich noch mit einer Art ätherischem Extract, indem zur Entfernung des fetten Oeles Aether mehrere Tage auf einer Partie *Semina Wrightiae* stehen gelassen wurde, wodurch ein gelbes, kaum bitteres, dem *Oleum Ricini* an Geschmack nahestehendes, ölartiges Liquidum erhalten wurde.

A. Versuche und Versuchsergebnisse *).

Versuche an Fröschen.

a. Versuche mit alkoholischem Extract.

Aus den Experimenten mit alkoholischem Extracte der *Semina Wrightiae antidys.* ergiebt sich, dass 0,3 bis 0,5 Grm. bei subcutaner Application Frösche tödten, während 0,25 Grm. und weniger zwar stark vergiftend, aber bei geeigneter Behandlung der Thiere nicht lethal wirken und Dosen von 0,04 Grm. nur geringe Trägheit des Thieres bewirken. Bei innerlicher Application überstehen die Thiere auch 0,3 Grm. alkoholischen Extracts bei passender Behandlung, während bei unzeitigem Hineinsetzen

---

bemerkt haben und trotz der Empfehlung Monro's u. A. konnte die Rinde sich nur sehr kurze Zeit als Medicament in England halten, ist aber auf dem Europäischen Continent wohl kaum jemals angewandt worden.

*) Die specielle Mittheilung aller angestellten, sehr zahlreichen Versuche ist unterlassen worden, weil unsere Leser mehr das Resultat interessiren dürfte. D. R.

ins Wasser Thiere auch nach innerlich applicirten 0,2 Grm. schliesslich zu Grunde gehen können.

Bei beiderlei Art der Application sind die Vergiftungserscheinungen stets die nämlichen. Es giebt sich niemals Unruhe, sondern stets, meist nach Verlauf von 10 Minuten Trägheit der Bewegungen kund. Nach 25 bis 30 Minuten kommt es, manchmal ganz plötzlich nach einem durch Reizung hervorgerufenen Sprunge, zur vollständigen Bewegungslosigkeit des Thieres; bei kleineren Dosen nimmt man manchmal zuerst eine zur Paralyse sich steigernde Parese der hinteren Extremitäten wahr und schreitet die Lähmung dann nach vorn fort. Die Reflexerregbarkeit bleibt dann noch einige Zeit (3—10 Minuten und selbst länger) bestehen; meist werden zuerst von den hinteren Extremitäten aus keine Reflexzuckungen mehr erregt. Am längsten scheint die Cornea sensibel zu bleiben. Die Respiration bleibt manchmal anfangs regelmässig, wird aber meist bald irregulär, erst langsam, selbst intermittirend, dann wieder beschleunigt. Das Herz pulsirt stets weiter und überdauern seine Contractionen den Tod des Thieres, durch Steifigkeit der Muskeln charakterisirt, noch mehrere Stunden. Vom Schwächerwerden der Respiration abgesehen, gehen besondere Erscheinungen dem Tode nicht mehr voran. In Erholungsfällen beobachtet man zunächst Wiederkehr der Reflexe; ein allmäliges Fortschreiten der Genesung findet nicht statt, vielmehr zeigen sich eigenthümliche Rückfälle zu vollständiger Lethargie.

Wiederholte Application nicht lethaler Gaben vermindern weder, noch steigern sie die Empfänglichkeit für das Gift.

In den oben erwähnten Versuchen ist von Sectionen deshalb keine Rede, weil die Ergebnisse derselben ganz ohne Bedeutung sind. Bemerken will ich nur, dass das Blut in der Regel eine mehr dunkle Farbe zeigte; doch kommen auch hellere Nüancen vor.

b. Versuche mit wässerigem Extract.

Die ausführliche Mittheilung meiner Experimente mit dem wässerigen Extracte der *Semina Wrightiae* erscheint mir als nicht zu rechtfertigende Vergeudung von Zeit und Papier, da die Symptomatologie der Vergiftung in keinem einzigen Puncte von derjenigen mit dem alkoholischen Extracte abweicht. Ich bemerke daher nur, dass meine Versuche in ganz gleicher Weise, wie die oben mitgetheilten behufs genauer Feststellung der *Dosis toxica* und *lethalis*, ausgeführt worden sind, und constatirte ich in Hinsicht der Dosenverhältnisse, dass das *Extractum aquosum* dem *Extractum alcoholicum* an toxischer Wirksamkeit bei weitem nachsteht. Es überstehen die Frösche Vergiftungen, welche durch subcutane Application von 0,4 Grm. herbeigeführt wurden, und subcutane Application von 0,1 bis 0,15 Grm. bewirkte nur bei einzelnen ausgesprochene Intoxicationsphänomene, blieb in den meisten Fällen ohne Wirkung.

Das Ergebniss dieser Versuche scheint für die Angabe von Stenhouse, dass das wirksame Princip der *Semina Wrightiae* in Wasser löslich sei, zu sprechen, insofern wenigstens ein Theil derselben durch Wasser ausgezogen werden kann; indessen geht nur ein sehr kleiner Theil in das wässerige Extract über und scheint die Löslichkeit derjenigen in Alkohol gegenüber eine geringe zu sein.

c. Versuche mit ätherischem Extract.

Mit dem ölartigen Liquidum, das durch mehrtägiges Stehenlassen von Aether über *Semina Wrightiae* erhalten war, habe ich nur die beiden folgenden Forschversuche angestellt, welche beweisen, dass auch der Aether im Stande ist, den Wrightia-Samen einen Theil ihres wirksamen Princips zu extrahiren und dass die völlige Unlöslichkeit desselben in Aether, wie sie Stenhouse im Gegensatze zu Haines, der sein Conessin geradezu löslich in Aether fand, behauptet, eine illusorische ist. Aus der

im Vergleiche zum ätherischen Extracte viel bedeutenderen Wirksamkeit des alkoholischen ergiebt sich übrigens, was wohl kaum hervorzuheben nöthig sein dürfte, dass nicht das Oel selbst als Träger der Wirksamkeit angesehen werden kann. Wäre dies der Fall, so müsste das Oel doch mindestens dieselbe Stärke besitzen wie das alkoholische Extract, während nach den Versuchen nur etwa 20 Tropfen einem halben Gramm alkoholischen Extracts entsprechen.

Versuche an Kröten (*Bufo variabilis*).

Die Versuche an Kröten beweisen, dass das Gift bei Kröten die nämliche Wirkung äussert wie bei Fröschen. Das Hauptresultat war das Erlöschen der spontanen Bewegung, welches in dem ersten Falle bei sehr hoher Dosis schon nach 14 Minuten erfolgte und selbst im dritten Falle bei einer für Frösche kaum lethalen Dosis nach 21 Minnten auftrat. Ein Stadium prodromorum war auch bei den Kröten nicht vorhanden; in den beiden ersten Experimenten trat die Bewegungslosigkeit acut auf und nur bei der dritten, mit sehr kleiner Gabe vergifteten, zeigte sich dieselbe als eine allmälige, von den hinteren Extremitäten nach vorn vorrückende. Die Reflexerregbarkeit überdauerte auch bei den Kröten die spontane Bewegung mehrere Minuten lang. Die Respiration war im Stadium paralyseos unregelmässig; der Herzschlag persistirte noch mehrere Stunden, jedoch nicht so lange wie bei den Fröschen, nach und nach an Frequenz und Intensität abnehmend.

Die Kröte vom 17. Versuch starb nach einer Gabe, welche Frösche zu überstehen pflegen. Bemerken muss ich noch, dass ich die innerliche Application bei Kröten ebenfalls, jedoch vergeblich, da das ingerirte Quantum stets wieder ausgespieen wurde, versucht habe, so wie ferner, dass in keinem der Experimente die Gesammtquantität des applicirten Extractes resorbirt worden war, vielmehr an der Applicationsstelle noch ansehnliche Reste

brauner, schmieriger Massen sich vorfanden, wie ich das bei den Froschversuchen ja auch fast jedesmal constatirte.

Versuche an Tauben.

An Tauben habe ich mit den *Semina Wrightiae antidysentericae* selbst, mit dem alkoholischen Extracte und mit dem ätherischen Extracte Versuche angestellt. Das alkoholische Extract wurde innerlich und subcutan, das ätherische (nur in einem Experimente), die Samen innerlich applicirt. Mit den beiden letztgenannten Präparaten habe ich tödtlich endende Vergiftungen nicht erzielt; bei dem alkoholischen Extracte vermochte ich die tödtliche Dosis bei innerer und subcutaner Application festzustellen. Für die subcutane Application genügen 2,5 Grm., für die innere sind 3—4 Grm. erforderlich. 3 Cubikcentimeter des ätherischen Extractes, dem Gewichte nach ungefähr 2,5 Grm., führten bei subcutaner Injection Vergiftungserscheinungen von mehreren Stunden Dauer, jedoch mit völliger Genesung endend, herbei. Es bewährte sich also hier auch die schwächere Wirkung dieses Extractes. Die innerliche Application von 5 Grm. Samen brachte in 2 Versuchen nur eine gewisse Trägheit hervor, die sich nach $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunde wieder verlor.

Aus den Versuchen an Tauben ergiebt sich, dass bei innerlicher Darreichung des Extracts bisweilen, aber nicht constant, Erbrechen erfolgt, welches wir in keinem Falle bei subcutaner Application wahrgenommen haben. Dieses Erbrechen, welches übrigens nicht mit sehr starken Würganstrengungen verbunden war, wie sie nach anderen Giften, selbst bei subcutaner Application, z. B. *Extr. Simarubae* von uns beobachtet wurden, tritt erst nach einem längeren Intervalle von mindestens $^3/_4$ Stunden ein, wiederholt sich einige Male und führt zur Genesung des Thieres, selbst nach Gaben von 2,5 Grm.

Die Hauptsymptome der Intoxication bei den Tauben sind: Trägheit der Bewegung, die immer zunimmt, später erschwerte, verlangsamte, anfangs tiefe, später sehr

oberflächliche Respiration, wobei der zu Boden sinkende Schnabel verschieden weit geöffnet wird; Zittern des Kopfes, der Flügel und des Schwanzes, so wie Hinfallen auf die Seite im Momente des Todes, welcher schon nach $1^1/_2$ Stunde eintreten kann. Hervorzuheben ist noch, dass die Muskeln sich bis zum Schlusse der Vergiftung gebrauchsfähig erweisen und dass die Reflexaction nicht erlischt.

Erweiterung der Pupille und Vermehrung der Secretionen in auffälliger Weise haben wir in keinem Falle bemerkt.

Die Section bot in manchen Fällen nichts Beachtungswerthes; die starke Lungenhyperämie im Fall XXI. fand kein Pendant in einem anderen Versuche. Von Interesse ist das Schlagen des Herzens *post mortem*, welches in sehr auffälliger Weise in Versuch XXI. beobachtet wurde.

Versuche an Kaninchen.

Die Mittheilung der Versuche an Kaninchen scheint mir genügend, um die Symptomatologie der Wrightia-Injection bei diesen Thieren zu zeigen. Hinsichtlich der Sectionsbefunde muss ich bedauern, dass ich es verabsäumt habe, in den drei Todesfällen (ich besitze noch einen fast wörtlich mit dem von Versuch XXVI. übereinstimmenden Sectionsbefund von einem mit 6 Grm. innerlich vergifteten, erst nach 4 Stunden 37 Minuten gestorbenen Kaninchen) sofort *post mortem* die Section zu machen, um den Zustand des Herzens zu constatiren; leider gestattet mir die geringe Quantität Extract, welche ich noch besitze, nicht, ein Kaninchen damit zu tödten und das Versäumte nachzuholen.

Ich habe bei Kaninchen mit den *Semina Wrightiae antidysentericae* selbst, mit dem alkoholischen und mit dem wässerigen Extracte (mit diesem nur ein Mal subcutan), dagegen aus Mangel an Stoff nicht mit dem ätherischen Extracte Versuche angestellt; die von mir zer-

stellen, die *Wrightia* als Narcoticum (Cerebralgift) für diese Thierclassen zu bezeichnen.

Aber auch für die Frösche müssen wir dieselbe Auffassung aufrecht erhalten. Der eigentlichen Paralyse geht auch bei diesen regelmässig ein Zustand der Trägheit, der Unlust zu Bewegungen voraus, welche übrigens erzwungen werden können. Ferner habe ich mich durch anderweite Versuche überzeugt, dass die Muskeln selbst bei der Lähmung unbetheiligt sind, indem sie noch mehrere Stunden nach dem Tode der mit Extract vergifteten Frösche elektrisch reizbar bleiben.

Die nach Verlust der willkürlichen Bewegung noch Minuten lang andauernde Reflexaction spricht dafür, dass das Rückenmark wenigstens nicht als primär afficirt anzusehen ist. Ferner überzeugte ich mich, dass auch vom *Nervus ischiadicus* aus noch 22 Minuten nach vollständigem Cessiren der willkürlichen Bewegung Contractionen der Extremität erzielt wurden. Durchschneidet man vor der Vergiftung den *Nervus ischiadicus* einer Seite, so lassen sich von diesem aus längere Zeit Contractionen der Muskeln erzielen, als von dem nicht vorher durchschnittenen der anderen Seite. Hieraus halte ich mich berechtigt, zu schliessen, dass auch bei Fröschen das Gehirn als primär afficirt angesehen werden muss, nicht etwa die peripherischen Nerven, und dass man die *Wrightia* nicht mit den Spinalgiften, noch mit dem Urari, sondern mit den wirklichen Narcoticis zusammenzustellen hat.

Ein weiteres für die Wirkungsweise der *Wrightia* wichtiges Moment ist der Einfluss auf die Respiration, welche bei Fröschen, Kröten und Tauben unregelmässig und behindert wird, während bei Kaninchen constant Verlangsamung, aber keine eigentliche Dyspnoë resultirt. Diese Beeinträchtigung der Respirationsfunction, zweifelsohne von Betheiligung der Innervationscentra abhängend, ist am deutlichsten im späteren Stadium der Vergiftung und muss als Ursache des Todes bezeichnet werden. Viel weniger alterirt ist die Function des Herzens, und

aus den Versuchen an Fröschen und Tauben ist mit Sicherheit zu schliessen, dass der Tod nicht durch Herzlähmung erfolgt.

Für die Stellung innerhalb der Classe der Narcotica ist ferner die Abwesenheit von Convulsionen und der mangelnde Einfluss auf die Pupille massgebend.

C. Die Wirkung der Wrightia antidysenterica im Vergleiche mit derjenigen anderer Apocyneen.

Wrightia antidysenterica R. Br., die Mutterpflanze der von uns untersuchten Samen, ist ein an der Küste Malabar, auf Ceylon und Isle de France einheimischer und in vielen Theilen Ostindiens häufiger kleiner Strauch aus der Familie der Apocyneen, Unterfamilie der Euapocyneen, Gruppe der Wrightieen. Sie ist wahrscheinlich Linné's *Nerium antidysentericum* (jedoch nicht die in Rheede's *Hortus malabaricus* als solche abgebildete Pflanze = *Holarrhena antidysenterica*).

Die Familie der Apocyneen ist für die Toxikologie von verhältnissmässig grosser Bedeutung; selbst in ihrem jetzigen durch de Candolle festgestellten Umfange, wo die Familie der Asklepiadeen und die der toxikologisch so überaus wichtigen Familie der Loganiaceen (Strychneen) von ihr getrennt sind, liefert sie noch eine grosse Reihe giftiger Repräsentanten.

Es lassen sich diese in folgende Kategorien bringen:

a. Drastische, scharf wirkende Apocyneen. Hierher gehört die Mehrzahl der giftigen Apocyneen, und auch die einzige bis jetzt bekannte Giftpflanze aus der Gruppe der Wrightieen, die auf Java einheimische *Hasseltia arborea Bl.* (*Kixia arborea*), ein zum Abtreiben des Bandwurms benutztes *powerful drastic and dangerous remedy*, wie O'Shangnessy sich ausdrückt. Weiter sind zu nennen:

aus der Unterfamilie der Carisseen: die ungeschälten Beeren von *Ambelania acida Aubl.* und die

unreifen Beeren von *Couma guianensis Aubl.*, beide in Guyana;

aus der Unterfamilie der Allamandeae: *Allamanda cathartica L.* und *Allamanda Aubletii Pohl*, wahrscheinlich in allen ihren Theilen emetokathartisch wirkend, in Westindien und Südamerika;

aus der Unterfamilie der Euapocineae: *Apocynum cannabinum L.* (*Indian hemp*) und *Apocynum androsaemifolium* (*Dogs bane*), deren Wurzeln in die Pharmakopöe ihres Vaterlandes (Vereinigte Staaten) als Emetica aufgenommen sind, und welchen sich das Südeuropäische *Apocynum venetum* (*Herba Tithymali maritimi*) anschliesst; *Echites longiflora, E. alexicaca Mart.* in Brasilien, auch *E. grandiflora Meyen* in grösseren Gaben; *Alstonia venenata R. Br.* in Ostindien (bei Rosenthal aufgeführt, bei O'Shangnessy fehlend); diverse Arten von Plumieria, namentlich viele Westindische Species mit ätzendem Milchsafte, auch *P. acuminata* in Java und Ostindien (Royle); *Tabernaemontana persicariaefolia Jacq.* auf Mauritius (Rosenthal);

aus der Unterfamilie der Ophioxyleae: *Cerbera Manghas Gaertn.*, namentlich Rinde und Blätter (Lindley, Waiz), auf den Molukken und in Ostindien, deren Eigenschaften nach O'Shangnessy *Cerbera Ahovai* und *Cerbera Thevetia* sich anschliessen; *C. Ahovai* nennt Rosenthal scharf narkotisch; verschiedene Arten von *Rauwolfia* in Westindien und Südamerika, so *R. nitida, R. vomitoria, R. canescens;* endlich *Alyxia daphnoides* (Cunningh.) auf den Norfolks-Inseln (Rosenthal).

Dass *Wrightia antidysenterica* vollständig der scharfen, purgirenden Eigenschaften entbehrt, braucht kaum noch hervorgehoben zu werden.

b. Als Herzgift wirkende Apocyneen. Es gehört bekanntlich zur Familie der Apocyneen der Giftbaum von Madagascar, *Tanghinia venenifera Petit Thouart* (*Cerbera Tanghin Hooker*), dessen direct auf das Herz gerichtete lähmende Wirkung durch die Experimente von Kölli-

ker und Pelikan erwiesen ist, wodurch die älteren Angaben von Henry und Ollivier, es handle sich um einen scharf narkotischen Stoff, und die Ansicht van Hasselt's, die *Tanghinia* wirke dem Strychnin analog auf das Rückenmark, beseitigt sind (Vergl. mein Handbuch der Toxikologie, S. 503). Zu den Herzgiften gehört ferner das wahrscheinlich aus einer Afrikanischen Echitee bereitete Pfeilgift L'Iné, über welches in ganz neuester Zeit Pelikan der Akad. des Sciences Mittheilungen gemacht hat (*Comptes rend. v. 5. Juni 1865*).

Dass unsere *Wrightia* mit den Herzgiften nichts zu thun hat, lehren die Versuche an Fröschen und Tauben evident.

c. Auf das Rückenmark wirkende Apocyneen. Hierher würde nach v. Hasselt auch die von uns zu den drastischen Apocyneen gestellte *Cerbera Thevetia L.* (*Thevetia nereifolia*), zu stellen sein; dieser Autor citirt Dumontier als Gewährsmann für eine unter der Form des Tetanus sich darstellende und binnen 2 Stunden tödtlich verlaufene Intoxication eines 2jährigen Kindes mit einem Fruchtkern (Tijdshr. West. India 1854). Hiermit steht jedoch in Widerspruch eine Beobachtung von Dr. J. Balfour und Dr. Douglas Maclagan (*Edinb. med. Journ. 1857. June*), welche bei zwei Knaben nach dem Genusse solcher Kerne Erbrechen, Durchfall, Schlundreiz und Somnolenz beobachteten, und es dürfte sich fragen, ob nicht die mir im Urtexte Dumontier's unbekannt gebliebene Vergiftung mit Gastroenteritis einherging, welche, vorausgesetzt, dass keine Section stattfand und dass bei Lebzeiten Erbrechen u. s. w. nicht vorhanden waren, leicht bei einem zweijährigen Kinde übersehen sein könnte.

d. Primär die peripherischen Nerven lähmende Apocyneen. Als solche würde *Echites suberecta Sw.* zu bezeichnen sein, wenn die Annahme von Nees v. Esenbeck richtig wäre, dass das Urari-Pfeilgift von einigen S.-Amerikanischen Indianerstämmen aus

dieser Pflanze bereitet würde, was übrigens wohl als irrig anzusehen ist. Ueber *Echites suberecta* selbst liegen keine Beobachtungen und Versuche vor.

e. Apocyneen von mehr gemischter Wirkung auf Nerven und Nervencentra. Hierher stellen wir *Gelsemium sempervirens Pers.* (*G. nitidum Mich.*), die in Nordamerika, namentlich in den südlichen Staaten, einheimische gelbe Waldwinde (gelb. Jasmin, Jasmin-Bignonie), und *Nerium Oleander L.*, den bekannten, in Südeuropa und Asien einheimischen Oleander-Strauch oder Rosenlorbeer, und ausser diesen dürften noch wohl einige andere, welche von älteren Autoren als betäubend bezeichnet werden, hier zu rechnen sein, z. B. *Echites difformis Wall.*, *Ech. biflora L.*, *Nerium odorum W.*, die Früchte von *Cerbera Manghas* (nicht deren Blätter und Rinde, welche Waiz geradezu als Substitute der Sennesblätter empfiehlt. (*Pract. Waarnemingen over eenige Javaansch geneesmiddelen, Amsterd. 1829. p. 6.*)

Gelsemium und Oleander sind nächst der *Tanghinia venenifera* diejenigen Apocyneen, welche in pharmakodynamischer und toxikologischer Hinsicht am genauesten untersucht sind, und gerade sie fordern zu einem Vergleiche ihrer Wirkung mit derjenigen der *Wrighita antidysenterica* auf. Es gilt dies vorzugsweise vom Oleander, der von Prof. Kurzak in Wien zu einer längeren Versuchsreihe an Fröschen, Vögeln und Kaninchen (*Ztschr der k. k. Gesellschaft der Aerzte zu Wien. XV. Jahrg., N. F II. Jahrgang, 1859, pag. 630, 785, 801*) benutzt ist; weniger von Gelsemium, dessen Wirkung von Amerikanischen Aerzten, so weit wir die darauf bezüglichen Arbeiten kennen, nur aus Versuchen am Krankenbette erschlossen ist. Es findet besonders die Wurzel, welche auch in die *Secondary list* der Amerikanischen Pharmakopöe übergegangen ist, Anwendung und ausserdem hat das *Chemical Institute* zu New-York ein Resinoid, Gelsemin genannt, daraus dargestellt, über welches in den *Positive medical agents* (New-York 1855) p. 110 Mittheilungen

gemacht werden. Nach J. A. Mayes (*Charlest. Journ. March, 1857. cf. Canstatt's Jahresbericht f. 1857, Bd. V. S. 122*) soll es ein *Narcoticum sedativum* sein, das seine Hauptwirkung auf das Rückenmark, die willkürlichen Muskeln und das Gangliensystem ausübt, die intellectuellen Functionen nicht afficirt, die Circulation herabsetzt, die Perspiration fördert, keinen Ekel, Erbrechen oder Abführen erregt. In grossen Dosen entsteht nach Mayes Umnebelung der Augen, Doppeltsehen, Unfähigkeit die Augenlider zu öffnen, Steifheit in den Kinnbacken, allgemeine Muskelschwäche. Diese Wirkungen sollen nicht lange anhalten, das Mittel vielmehr sicherer und leichter anwendbar sein, als das bekannte Lieblingsmittel der Amerikanischen Aerzte, das *Veratrum viride*. Das Gelsemin, das als angenehm riechend und aromatisch schmeckend bezeichnet wird, bezeichnen die Verfasser der *Positive medical agents* ebenfalls als *Narcoticum sedativum*, das einen besonderen lähmenden Einfluss auf das Nervensystem und in specie die motorischen Nerven ausübe, in grossen Gaben Verminderung der Circulation bewirke, die Perspiration und die Secretionen vermehre, Gesichtsverdunkelung und Abstumpfung der Sehnerven bedinge.

Wenn wir auch mit den Beobachtungen der Amerikanischen Collegen die Wirkung des Gelsemins nicht als vollkommen erschlossen betrachten können und namentlich die Bezeichnung als *Narcoticum sedativum* missbilligen müssen, den Ausdruck *Narcoticum* auf diejenigen Gifte beschränkend, „welche primär und vorzugsweise das Gehirn afficiren," so glauben wir doch eine Differenz der Wirkung von Gelsemium und Wrightia in folgenden Puncten erblicken zu können: Zunächst in der Herabsetzung der Circulation durch Gelsemium, welche in beiden Berichten hervorgehoben, die therapeutische Bedeutung des Mittels bedingt; ferner in der durch dasselbe bedingten Vermehrung der Secretionen; endlich im späten Eintritt der eigentlich cephalischen Erscheinungen beim Gelsemin.

Die oben erwähnte Arbeit von Kurzak über Oleander eignet sich vorzugsweise gut zur Vergleichung, weil sie eine mit Extracten des Oleanders an den nämlichen Thierclassen, welche wir zu unseren Experimenten benutzten, ausgeführte Versuchsreihe enthält.

Kurzak experimentirte mit Extracten der Blüthen, der Blätter, der Rinde und des Holzes von *Nerium Oleander* und fand die Blüthenextracte weniger wirksam, als die aus den übrigen Pflanzentheilen dargestellten; es erwiesen sich ihm als tödtliche Gaben bei Kaninchen 2 Grm. des spirituösen wie des wässerigen Extractes der Blätter, des Holzes und der Rinde, bei Fröschen 2 Decigrm. (die *Dosis lethalis* für die Vögel übergehen wir, da Kurzak nicht mit Tauben, sondern mit Zeisigen und anderen kleinen Thieren experimentirte); dagegen brachten 2 oder 3 Grm. des Blüthenextractes den Tod bei Kaninchen nicht zu Wege. Ein Extract der *Semina Nerii Oleandri* hat Kurzak nicht gehabt.

Diese Data, verglichen mit den Ergebnissen unserer Untersuchung, zeigen, dass *Nerium Oleander* die *Wrightia antidysenterica* an Wirksamkeit übertrifft und die aus den wirksameren Theilen des Rosenlorbeers dargestellten Extracte fast doppelt so stark auf den thierischen Organismus influiren, als das stärkste Extract der *Semina Wrightiae antidysentericae*. Ferner liegt ein Unterschied der Nerium- und Wrightia-Extracte darin, dass bei ersteren der wässerige und alkoholische Auszug quantitativ gleich giftig sind, während bei letzterer die Giftigkeit des *Extr. aquosum* eine bei weitem geringere ist.

Qualitativ bieten insbesondere Kurzak's Experimente an Fröschen besondere Abweichungen. Es wurde zunächst ein ungefähr nach 30 Minuten auftretendes Stadium der Regungslosigkeit, dann ein nach Ablauf einer Stunde sich einstellendes Stadium erhöhter Reflexerregbarkeit, in welchem bei Anklopfen auf den Rücken heftige Streckkrämpfe erfolgten, constatirt. Solche „langsam vor sich gehende Zuckungen aller Muskeln mit Streckung

der Hinterglieder", wie sie Kurzak in allen übrigen Forschversuchen beobachtete, kommen nach Application der Wrightia-Extracte niemals vor.

Dasselbe gilt für die Wirkung an Kaninchen; auch hier hat Kurzak ein sogenanntes zweites Stadium der Vergiftung, in welchem bei stetem Fortschritte des Schwächezustandes ganz kurz andauernde, nach längeren Pausen auf einander folgende Anfälle klonischer und tonischer Krämpfe der meisten willkürlichen Muskeln, insbesondere bei den schwachen Versuchen der Thiere zu einer Bewegung oder nach einer äusseren Reizung durch Anblasen, Anstossen, Anklopfen u. dergl. statt finden. Solcher Erethismus der Reflexbewegungen, durch Krämpfe charakterisirt, hat sich in keinem unserer Versuche zu erkennen gegeben; es wurden Reflexzuckungen bis kurz vor dem Tode ausgelöst, auch brachte Anklopfen auf den Boden u. s. w. solche zu Stande, aber durch leises Anblasen haben wir weder bei den Kaninchen (noch bei den Fröschen) jemals Reflexe oder Reflexkrämpfe hervorrufen können. Hierin liegt gewiss die Hauptdifferenz in der Wirkung des Oleanders und der Wrightia bei Kaninchen.

Eine weitere liegt in dem Verhalten des Herzens und der Respiration. Verminderung und Schwächung der Herz- und Athmungsbewegungen sind Erscheinungen, welche der Vergiftung mit Nerium und Wrightia gemeinschaftlich angehören. Indessen treten sie bei der Vergiftung mit Nerium, Kurzak's Angaben gemäss, bei Kaninchen viel auffallender hervor. Schon nach $^1/_2$ Stunde sank in einem Falle die Zahl der Athemzüge von 60 auf 32, der Herzschlag von 160 auf 140, nach 50 Minuten auf 28 resp. 108. Solche auffallende Abnahmen in so kurzen Zeiträumen waren wir niemals im Stande bei Wrightia-Intoxication zu beobachten.

Auch das Verhalten der Vögel- und Froschherzen differirt. Kurzak hat bei Vögeln niemals spontane, bei Fröschen niemals so lang andauernde spontane Contrac-

tionen beobachtet, in Versuch 5 sogar schon nach einer Stunde Ruhe des Froschherzens. Es muss also das *Nerium Oleander* als viel intensiver die Herzthätigkeit afficirend bezeichnet werden.

Am meisten stimmen bei beiden Intoxicationen die bei Vögeln beobachteten Symptome. Die Wrightia-Samen führen nur nicht so constant Würgen und Erbrechen herbei, und bei subcutaner Application der Extracte haben wir niemals Erbrechen beobachtet.

Hinsichtlich der Sectionsresultate ist hervorgehoben, dass die Blutüberfüllung des sehr voluminösen Herzens und grosse Blutanhäufung in Stämmen, Aesten und kleinsten Zweigen des venösen Systems, welche Kurzak bei der Oleandervergiftung stets sah, nicht so sehr bei Wrightia-Intoxication hervortritt. In einzelnen Fällen sahen wir Lungenhyperämie, in anderen sehr deutlich ausgesprochene Hyperämie des Gehirnes.

Es kann nach Allem keinem Zweifel unterliegen, dass sehr erhebliche Differenzen in der Wirkung von *Nerium Oleander L.* und *Wrightia antidysenterica R. Br.* existiren, welche darauf zurückzuführen sind, dass ersterer mehr die *Medulla spinalis*, letztere primär das *Cerebrum* afficirt.

D. Therapeutische Verwendung der Semina Wrightiae antidysentericae.

Wenn auch nach den obigen Versuchen die Giftigkeit der *Semina Wrightiae antidysentericae* nicht als eine sehr grosse bezeichnet werden kann, so glauben wir doch zu dem Ausspruche berechtigt zu sein, dass man wohl thue, sie ihrer toxischen Eigenschaften wegen nicht bei denjenigen Krankheiten in Anwendung zu ziehen, gegen welche die Ostindischen Aerzte sie benutzen.

Es würde sich dagegen die Frage aufwerfen, ob es nicht zweckmässig sei, die narkotischen Eigenschaften derselben sich in praxi zu Nutze zu machen. Die bei

Thieren beobachteten Erscheinungen lassen vermuthen, dass sie bei Hyperkinesen, welche von Gehirnaffectionen herrühren, von einigem Einflusse sein können. Indessen glauben wir, da unsere Versuchsthiere nur dann ausgesprochene Schwächung der Bewegungen zeigten, wenn sehr grosse Dosen applicirt wurden, die Einführung in den Arzneischatz nicht befürworten zu können, bis etwa das die Wirkung der *Semina Wrightiae antidysentericae* bedingende Alkaloid in einem ganz genaue Dosirung zulassenden reinen Zustande dargestellt ist. Auch dann würde es noch zweifelhaft sein, ob dieses irgend welche Vorzüge vor anderen auf die Motilität besonders wirkenden Stoffen haben würde. Es ist überhaupt Pflicht des Pharmakologen, den Arzneischatz vor Ueberflüssigem zu sichern, und seine Bestrebungen müssen eher dahin gerichtet sein, auf Vorurtheil und Tradition beruhende *Superflua* aus dem Arzneivorrath zu diminuiren, als Neues darin einzuführen.

Ueber den unterirdischen Gletscher auf der Dornburg bei Nassau.

Ueber diese merkwürdige Naturerscheinung schreibt die „Mittelrheinische Ztg." Folgendes: Gegenwärtig, Mitte Februar, liegt trotz der abnormen Witterung des vergangenen Winters noch Schnee am Eingange der Stollen, und zwar bis fast an das Mundloch derselben, trotzdem die Sonne doch in letzter Zeit mit auffallender Kraft gerade dorthin trifft. Die Klüfte des Gerölles sind trotz der vielen warmen Regengüsse, welche unmittelbar in die Klüfte einströmen, mit Eis ausgefüllt. Eben so liegt vor dem Mundloche der Stollen Eis und ist der Boden und die Klüfte der Seitenwände derselben mit Eis ausgefüllt. Dieses Eis hält sich nun bis zur heissen Jahreszeit, von wo an es zuzunehmen beginnt, sobald der Ver-

dunstungsprocess mit seiner Intensivität beginnt, indem sich dann der niederfallende Regen und die aus dem Berge dringende Feuchtigkeit als Eis auf Boden und Seitenwände der Stollen niederschlägt. Eine für die Wissenschaft höchst interessante Frage, welche bis jetzt noch nicht hat beantwortet werden können, stellt Director E. Thomä in seiner eben so interessanten wie ausführlichen Abhandlung „Das unterirdische Eisfeld und die warmen Luftströme bei der Dornburg“: „Wie kommt es, dass das Thermometer in den Löchern des Eisfelds, in welchen die atmospärische Luft einströmt (am Fusse des Berges — während der Beobachtungen im Winter), constant 3 Grad unter 0 zeigen konnte, während die Luft im Freien mehrere Tage nur zwischen + 1 und 3° R. wechselte und selbst in der kältesten Nacht kaum unter 0° sank? Für die beabsichtigte industrielle Ausnutzung der Effecte des Phänomens ist diese Erscheinung von grösstem Vortheil.“ Im Interesse der Wissenschaft läge es, dieses so interessante Naturräthsel, welches sich auf der Dornburg zeigt, noch weiter nachzuspüren und dessen gewisse Lösung endlich herbeizuführen. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

Ueber die Waldwollfabrikate.

Die als „Waldwollfabrikate“ gegen Rheumatismus und Gicht empfohlenen, in Thüringen angeblich aus Fichtennadeln gefertigten Artikel aller Art, wie rohe Waldwolle zum Polstern, Flanell, Unterkleider, Strümpfe, Handschuhe u. s. w. erregten auf der Merseburger Industrieausstellung Aufmerksamkeit, da hier die Rohproducte, d. h. das spinn- und webbare Material, von den Kiefernadeln an bis zu den feinsten Wattenstoffen ausgestellt waren. Nach den Untersuchungen von Dr. Carl Müller in Halle bestehen aber die Fabrikate aus einem Gemisch von Schafwolle, Baumwolle und zum allerkleinsten Theil aus sog. Waldwolle, getränkt mit den aromatischen Extracten der Kiefernadeln; sie werden daher gegen Rheumatismen etc. gerade so specifisch wirksam sein wie andere halbwollene Zeuge. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

III. Monatsbericht.

Kalisalpeter und Natronsalpeter.

Man löst nach Gräger Pottasche in ihrem 12fachen Gewichte Wasser auf (bezogen auf den Gehalt an reinem kohlensauren Kali), bringt die Auflösung zum Kochen und setzt die nöthige Menge in einem dünnen Brei verwandeltes Kalkhydrat hinzu, lässt klar absetzen, zieht ab und deplacirt den kohlensauren Kalk auf einem geeigneten Filtrirbottiche mit mehreren Siebboden, vermischt alle Laugen und prüft sie auf ihren Kali- und Chlorcaliumgehalt. Nach den gefundenen Mengen dieser beiden Kaliverbindungen berechnet man alsdann die nothwendige Menge von Chilisalpeter mit Rücksicht auf seinen Gehalt an reinem salpetersauren Natron. Nach Feststellung der gegenseitigen Gewichtsverhältnisse löst man den Chilisalpeter in der Kalilauge auf und kocht in einem blanken eisernen Kessel bei lebhaftem Feuer auf 40—42° B., heiss gemessen, ein, schöpft und rührt bis zum Erkalten, worüber je nach den Mengen, die man in Arbeit genommen, und nach der Localität, bis zu 6 Tage vergehen. Der abgeschiedene Kalisalpeter wird auf eiserne Deplacirungsapparate gebracht, gut abtropfen gelassen, zusammengedrückt und mit wo möglich destillirtem Wasser ausgewaschen; die abgeflossenen Laugen werden sofort in den Kessel zurückgebracht, wieder bis zum Erscheinen einer Salzhaut eingekocht und der sich hiernach beim Erkalten ausscheidende Salpeter wie bei der ersten Krystallisation behandelt. Ein ferneres Eindampfen der Lauge, um nochmals Salpeter krystallisiren zu lassen, ist nicht lohnend. Man verdünnt daher die Lauge so weit, dass sie etwa noch 5 Proc. Natron enthält und muss hier mittelst Kalk von Neuem ätzend machen. Aber auch jetzt empfiehlt es sich nicht, die Lauge wieder einzukochen, um noch den darin enthaltenen Salpeter, gegen

25 Proc. der Gesammtmenge, zu gewinnen. Zur Gewinnung dieses Salpeters und zugleich auch eine vollständige Trennung desselben vom Natron zu bewirken, versetzt man die Lauge mit etwa 8 Mal so viel gebleichtem Palmöl, Harz oder Oelsäure, und kocht das Ganze zu Seife, welche sich nach ihrer Bildung von selbst auf der Salpeterlauge abscheidet. Die gewonnene Seife ist eine gut verkäufliche Waare, wenn man es nicht vortheilhaft finden sollte, mit der Salpeterfabrikation eine Seifenfabrik zu verbinden. Die Unterlauge von der Seife liefert jetzt beim Einkochen den noch rückständigen Salpeter, er besitzt gewöhnlich eine gelbliche Farbe, wird aber bei dem folgenden Umkrystallisiren vollkommen weiss. (*Deutsche Industrztg. 1865. S. 134.*) *B.*

Ueber die Löslichkeit des salpetersauren Natrons.

Maumené hat die, eine unbegreifliche Unregelmässigkeit zeigenden Angaben Marr's über obigen Gegenstand geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten:

100 Theile Wasser lösen geschmolzenes salpetersaures Natron

bei	0°	70,94	Theile
„	10°	78,57	„
„	20°	87,97	„
„	30°	98,26	„
„	40°	109,01	„
„	50°	120,00	„
„	60°	131,11	„
„	70°	142,31	„
„	80°	153,72	„
„	90°	165,55	„
„	100°	178,18	„
„	110°	194,26	„
„	119°	4213,43	„

(*Compt. rend. T. 58. p. 81.*) *Bkb.*

Kohlensaures Natronkali.

Dieses Doppelsalz wurde H. von Fehling aus einer Salpeterfabrik und einer Blutlaugensalzfabrik zugeschickt. In ersterer war es aus den Mutterlaugen des Kalisalpeters durch Umsetzung von Natronsalpeter mit

Pottasche, in letzterer aus der Mutterlauge von Blutlaugensalz erhalten. Das Salz hatte die Zusammensetzung $KO, NaO, 2\,CO^2 + 12\,HO$, enthielt also gleiche Atome Kali und Natron. Es verwitterte in trockener Luft, löste sich leicht in Wasser, liess sich aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXX. 247—248.*) *G.*

Versuche über die Sodabereitung.

Köhlreuter's Vorschlag, Soda durch Wechselzersetzung von Glaubersalz und kohlensaurem Baryt zu bereiten, erkannten schon Erdmann und Buchner als unpraktisch, indem die Zersetzung nur unvollkommen statt findet. Wagner hat deshalb empfohlen, eine Lösung von 2fach kohlensaurem Baryt anzuwenden. C. Brunner modificirt dies Verfahren auf folgende Weise:

Bringt man in eine Lösung von 1 Th. wasserfreiem Glaubersalze in 30—40 Th. Wasser 2 Th. künstlich bereiteten Baryt und lässt durch die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren oder Schütteln einen mässigen Strom kohlensauren Gases streichen, so geschieht die Zersetzung in nicht langer Zeit. Die vom entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung giebt mit Chlorbaryum nicht die geringste Trübung; sie enthält nur zweifach-kohlensaures Natron nebst wenig zweifach-kohlensauren Baryts. Durch Kochen wird unter Entwickelung von Kohlensäure letzterer niedergeschlagen und durch Abdampfen der filtrirten Lösung zur Trockne vollkommen reines, kohlensaures Natron erhalten, dessen Gewicht genau die theoretische Menge beträgt.

Zur technischen Ausführung dieses Verfahrens empfiehlt sich der Witherit, den man möglichst feingemahlen, am besten geschlemmt und im Ueberschusse zusetzt (etwa die vierfache Menge des wasserfreien Glaubersalzes).

Die Procedur der Sodabereitung würde demnach folgende sein: Kochsalz wird durch Behandeln mit Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt und die dabei frei werdende Salzsäure zur Entwickelung von Kohlensäure aus kohlensaurem Kalke benutzt. Letztere wird gehörig gewaschen und in die mit kohlensaurem Baryt versetzte Auflösung von Glaubersalz geleitet; der schwefelsaure Baryt von der Lösung des kohlensauren Natrons getrennt, ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen mit Kohle

wieder zersetzt. Ausser der zur Zersetzung von Kochsalz nöthigen Schwefelsäure kommen hiernach Materialien von grossem Werthe nicht in Anwendung. Allerdings reicht die durch Zersetzung von Kochsalz erhaltene Salzsäure nicht aus zur Herstellung der nöthigen Kohlensäure, doch besitzt die Technik Mittel genug, um dies Deficit zu decken. Eine weitere Prüfung dieses Verfahrens muss dessen Werth entscheiden. (*Polyt. Journ. Bd. 176. 1865.*

B.

Ueber ein neues Natronphosphat und das Vorkommen von Vanadinverbindungen in Sodalaugen.

Man hat in verschiedenen Sodafabriken die Bemerkung gemacht, dass das bei der Darstellung der käuflichen Soda aus den Laugen vor vollständigem Eindampfen auskrystallisirende kohlensaure Natron mit kleinen gelben und rothen Krystallen gemengt ist, welche, wie Schöne fand, einem Gehalte an Vanadin ihre Färbung verdanken. Bis jetzt ist es nicht gelungen, diese kleinen Krystalle, welche Octaëder und octaëdrische Aggregate bilden, von den übrigen Salzen, in denen sie sparsam eingemengt sind, so zu trennen, dass sich über ihre Natur etwas Bestimmtes sagen liesse, namentlich ob sie, was wahrscheinlich ist, in die Kategorie jener merkwürdigen Verbindungen von Phosphorsäure, Vanadinsäure (Kieselsäure) und Natron gehören, welche Berzelius beschrieben hat. Denn Rammelsberg fand Phosphorsäure in diesen Krystallen wie überhaupt in der ganzen Salzmasse, welche wesentlich aus kohlensaurem Natron, kieselsaurem, unterschwefligsaurem Natron und Chlornatrium besteht. Behandelt man die ganze Masse mit Wasser, filtrirt das aus Kieselsäure, Schwefeleisen etc. Bestehende ab, und lässt sie in der Kälte krystallisiren, so erhält man zuerst drittelphosphorsaures Natron in Krystallen. Allein dies ist ein neues, bisher unbekanntes Hydrat, welches sich im Aeussern von dem 24 At. Wasser enthaltenden sehr unterscheidet. Es bildet farblose durchsichtige reguläre Octaëder*), deren Kantenwinkel 109° 8′ — 16′ — 23′ — 38′ — 46′ gefunden wurden. Sie sind einfach lichtbrechend, also sicher regulär. An der Luft sind sie vollkommen beständig, verwittern nicht im mindesten:

*) Briegleb hat bekanntlich ein Doppelsalz von 1 Atom ($3NaO \cdot PO^5$) + 24 aq und NaFl ebenfalls in Octaëdern dargestellt.

ihre Auflösung reagirt stark alkalisch, und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag und ein neutrales Filtrat. Bei etwa 100° schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, verlieren aber das letzte Atom erst beim Glühen. In der Glühhitze schmilzt das wasserfreie Salz, welches nach dem Wiederauflösen sich gegen Silbersalz wie vorher verhält und frei von kohlensaurem Natron ist. Nach der Phosphorsäure-, Natron- und Wasserbestimmung enthält das Salz

		Sauerstoff	
Natron.....	28,12	7,45	3,2
Phosphorsäure ..	20,46	11,49	5
Wasser.....	51,17	45,48	19,8
	99,65.		

Die Formel (3 NaO) PO^5 + 20 aq verlangt: 27,04 NaO, 2 O, 64 PO^5, 52,32 HO, — 1 At. Wasser = 2,61 Proc. ist nach dem zuvor Erwähnten fester gebunden als die übrigen 19 Atome. Das bisher bekannte Drittelphosphat des Natrons enthält bekanntlich 24 At. Wasser. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche, ob es aber symmetrische, wie Graham sagt, oder reguläre sind, ist noch nicht entschieden; Rammelsberg hat für die Kantenwinkel 119° 55′ — 121° 30′, oft nahe 120° erhalten, und eine optische Prüfung muss entscheiden, ob die Prismen 2- oder 6gliedrig sind. Nach Graham schmilzt das Salz beim Glühen nicht, nach Rammelsberg's Versuchen sintert es stark zusammen. Nach Gerhardt hält es bei 100° gleichfalls 1 At. Wasser zurück, d. h. 2,37 Proc., da aber Gerhardt 5,2 Proc. angiebt, so würde dies, wenn die Zahl richtig ist, eher 2 At. (4,74 Proc.) entsprechen. Dieses Wasser soll vollständig beim Glühen entweichen, während nach Graham's Angabe im geglühten Salze noch 1 Proc. Wasser enthalten sein kann, dessen Entfernung ein Zerreiben und wiederholtes Glühen erfordert.

Die Zusammensetzung ist:

			Graham
3 At.	Natron.....	24,48	24,50 — 24,81
1 „	Phosphorsäure	18,68	18,60
24 „	Wasser.....	56,84	56,03
		100.	

Das haben beide Hydrate mit einander gemein, dass sie beim Umkrystallisiren an der Luft durch den Einfluss der Kohlensäure zum Theil zersetzt werden, wobei halbphosphorsaures Natron anschiesst, die Mutterlauge aber

läufig gemachten Bestimmung nöthig ist, um alles Rubidium, Cäsium und Thallium in die entsprechenden Platinverbindungen zu verwandeln. Die vorläufige Bestimmung der Menge der zuzusetzenden Kaliumplatinchloridlösung muss jedoch mit $PtCl^2$ geschehen, da die Abscheidung der letzten Portionen des Rubidiums durch Kaliumplatinchlorid nur langsam und schwierig erfolgt. Je mehr nämlich eine Flüssigkeit Kaliumchlorid enthält, desto weniger ist Kaliumplatinchlorid darin löslich, so dass eine ganz concentrirte Lösung von KCl nur Spuren der Platinverbindung zu lösen vermag. Es lässt sich daher das $KCl, PtCl^2$ aus seiner Lösung in Wasser fast gänzlich fällen, wenn man eine genügende Menge von KCl zusetzt und dieselbe dann so weit abdampft, bis dieselbe herauszukrystallisiren beginnt.

Da nun der Gehalt der obigen Lösung an KCl in dem Masse wächst, als sich Rubidium etc. durch das zugesetzte $KCl, PtCl^2$ ausgeschieden hat, so geschieht es dass sich neben dem Rubidium Platinchlorid etc. zugleich auch $KCl, PtCl^2$ auszuscheiden beginnt, so dass die Flüssigkeit noch Rubidium enthält, während doch schon neben dem Rubidiumsalz auch Kaliumplatinchlorid herausfällt. Man muss daher die kalk gesättigte $KCl, PtCl^2$-lösung zu der vorher erhitzten Flüssigkeit mischen und sie dann bis zum Herauskrystallisiren der KCl eindampfen. Hierbei wird das sich mit ausscheidende $KCl, PtCl^2$ nach und nach in Rubidiumplatinchlorid umgesetzt und man gelangt so zu einer möglichst vollständigen Abscheidung des Rubidium etc. Indessen muss man immer noch die Flüssigkeit auf Rubidium mittelst des Spectralapparates untersuchen und wenn sie davon noch enthält, eine neue Abdampfung unter Zusatz von etwas Kaliumplatinchloridlösung vornehmen. Obwohl die vollständige Abscheidung der genannten Metalle durch dieses Salz, welches hierzuerst von Lefêvre vorgeschlagen wurde, mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, so muss sie doch der fractionirten Fällung mit Platinchlorid weit vorgezogen werden, weil die Arbeit doch noch eine geringere ist und man mit einer weit kleineren Menge von Platin ausreicht. Das durch die vorhergehenden Operationen abgeschiedene Gemenge von Rubidium-, Cäsium- und Thalliumplatinchlorid wird abgesondert und für sich weiter behandelt. Aus dem Filtrate erhält man das überschüssig zugesetzte Platin am besten durch Schwefelammonium wieder.

Es ist dieses Verfahren der Anwendung des Zink-

oder Traubenzuckers bei weitem vorzuziehen. Aus der vom Platinsulfid getrennten Flüssigkeit ist nun das Lithion zu gewinnen. Dies geschieht, indem man dieselbe concentrirt und das Lithion mit kohlensaurem Natron als kohlensaures Salz fällt. Hat man hierbei vorher das NaCl und KCl durch Herauskrystallisiren grösstentheils entfernt und das Ammoniak durch Zusatz von Aetznatron vertrieben, so kann man die Mutterlauge, aus der das Lithion gefällt wurde und die immer noch etwas Lithion neben überschüssiger NaO,CO^2 enthält, bei der nächsten Operation wieder verwenden. Hinsichtlich der Bearbeitung des Glimmers von Zinnwald gilt was vom Lepidolith angeführt wurde, da beide Mineralien im Ganzen genommen, dasselbe Verhalten zeigen. Der Glimmer schmilzt jedoch leichter, schäumt dabei weniger auf als der Lepidolith und giebt eine dunkelgrüne glasartige Masse, deren Dichte 2,27 beträgt. Da derselbe weit mehr Eisen enthält als der Lepidolith, so ist es vortheilhafter, die Oxydation desselben mit unterschlorigsaurem Natron als mit NO^5 zu bewirken. Die weitere Behandlung bleibt dieselbe.

Nach Schrötter's Analysen enthält der Lepidolith 3,19 Proc. Lithion (= 1,476 Proc. Lithium entsprechend 7,8 Proc. LiO,CO^2), 0,536 Proc. cäsiumhaltiges Rubidiumoxyd und 0,006 Proc. Thallium. 100 Th. quarzfreier Lepidolith enthalten nach ihm 51,746 Th. Kieselerde und erleiden beim Schmelzen 1,513 Proc. Glühverlust. Im quarzfreien Glimmer von Zinnwald fand Schrötter 49,782 Proc. Kieselerde, 0,75 Proc. cäsiumhaltiges Rubidium, 0,814 Proc. Lithium und 0,0065 Procent Thallium. Das hieraus gewonnene Rubidium ist reicher an Cäsium als das aus Lepidolith gewonnene. (*Wiener Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. L. Bd. II. Heft. II. Abth. S. 268—284.*) *H. Ludwig.*

Ueber die Trennung von Rubidium und Cäsium in Form der Alaune

hat Joseph Redtenbacher Versuche veröffentlicht.

Die bisherige Trennungsmethode von K, Rb und Cs beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Platindoppelsalze. Diese von Bunsen, dem Entdecker dieser Metalle, zuerst gefundene Methode bietet die Schwierigkeit der Schwerlöslichkeit der genannten Platinsalze,

oder in ganzen Zahlen ausgedrückt wie

22 (K) : 4 (Rb) : 1 (Cs)

während die Löslichkeit der Platinsalze dieser Metalle sich nach Bunsen verhält

	K	: Rb	: Cs
bei 17° C.	15	: 2	: 1
„ 100° C.	14	: 1,7	: 1.

Die Alaune bieten also den Vortheil, dass sie in heissem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem Wasser aber ziemlich schwerlöslich und dass ihre Löslichkeitsdifferenzen grösser sind, als die der Platinsalze. Man hat also geringere Mengen von Flüssigkeit zu bearbeiten und die Trennung gelingt leichter.

Wenn bei Darstellung der jetzt so häufig gebrauchten Lithionsalze der vorher nach Schrötter geschmolzene Lepidolith statt mit HCl mit SO^3 aufgeschlossen wird, so können die Fabriken den Chemikern schon reine Rubidium- und Cäsiumsalze liefern, vorausgesetzt, dass sie das Spectroskop dabei anwenden.

Zur Reinigung des käuflichen Kalium- und Cäsiumhaltigen Chlorrubidiums verwandelt man es mit Hülfe von Ammoniakalaun in die entsprechenden Alaune und trennt diese durch Umkrystallisiren. Man rechnet für die anzuwendende Menge Salz die äquivalente Menge von Ammoniakalaun, löst letzteren in so viel Wasser als er bei 17° C. zur Lösung braucht, setzt dann das Rubidium- und Cäsiumsalz zu, kocht auf bis zur Lösung des letzteren und lässt durch Erkalten krystallisiren. Die Krystallisation wird gestört, um kleine Krystalle zu erhalten. Diese werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und noch einmal umkrystallisirt. So gelingt es oft mit dieser zweiten Krystallisation schon ein reines Salz zu erhalten.

Es erklärt sich dies aus der Löslichkeit der Salze.

Es lösen sich nämlich bei 17° C. in 10 Th. Wasser

0,619	Th.	Cäsiumalaun $CsO,SO^3 + Al^2O^3,3SO + 24HO$,
2,27	„	Rubidiumalaun $RbO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$,
12,7	„	Ammoniakalaun $H^4NO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$, (darin 1,74 Th. H^4NO,SO^3)
13,5	„	Kalialaun $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$, (darin 2,85 Th. KO,SO^3)
11,3	„	schwefelsaures Kali KO,SO^3,
33,3	„	Chlorkalium KCl,

37,7 Th. Chlorammonium H^4NCl und
50,0 „ schwefelsaures Ammoniak H^4NO, SO^3.

(*Wien. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. LI. Bd. III. H. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 247—251.*) *H. Ludwig.*

Zur Bestimmung des Kalkes als Aetzkalk;

von Franz Stolba in Prag.

Der Verfasser bedient sich zu seinen Versuchen einer aus sechs gewöhnlichen einfachen Bunsen'schen Brennern construirten Gaslampe, in welcher die Brenner in einem Kreise von 112 Millim. Durchmesser stehen. Um die Hitze gehörig zusammen zu halten, wendet derselbe einen bereits vielfach empfohlenen Schornstein von Eisen oder Thon zum Zusammenhalten der Flammen an und setzt auf denselben den Platintiegel im Platintriangel. Quantitäten von Kalk, welche 1 Grm. nicht übersteigen, erhitzt man 10—15 Minuten lang im vollen Gasstrome und kehrt dann mittelst eines Platindrähtchens, welches am Ende gebogen ist, den lose zusammenhängenden Kuchen der Art um, dass die Theile, welche früher unten lagen, nun oben auf kommen, glüht abermals 10—15 Minuten, lässt erkalten und wiegt. Auf diese Weise erhielt der Verf. bei der erwähnten Menge den Kalk stets vollkommen ätzend. Es zeigte sich bei wiederholtem Glühen das Gewicht als constant und Salzsäure entwickelte keine Spur von Kohlensäure.

Mengen über 1—2 Grm. kohlensauren Kalkes werden auf angegebene Art nicht vollständig ätzend, weil die Schicht zu hoch ist. In diesem Falle hilft man sich, indem man den kohlensauren Kalk gleichförmig am Boden und an den Seiten des Platintiegels vertheilt, so dass es sich bis auf einige Linien dem Rande des Tiegels nähert, was am besten mittelst eines runden glatten Glasstäbchens geschieht. Etwa am Glasstäbchen befindliche Theile des kohlensauren Kalkes werden mit einem Platindrahte entfernt oder an einem $^1/_4$ Quadratzoll grossen Streifen von schwedischem Filtrirpapier abgewischt, worauf man das Papier am Deckel verbrennt. Mengen über 2 Grm. ätzend zu brennen, hält der Verf. das Gasgebläse für nöthig.

Die sich dabei aufdringende Frage, ob bei dieser Bestimmung die Anwendung des Gases nicht Fehlerquellen verursacht, hält der Verf. für wohl zu beachten und

schreibt deshalb vor, sich durch besondere Versuche zu überzeugen, ob sich bei den angestellten Versuchen nicht etwa schwefligsaurer Kalk, oder durch Oxydation desselben schwefelsaurer Kalk, oder durch Reduction desselben Schwefelcalcium bildet, wodurch eine derartige Bestimmung statt genauer, wie die gewöhnliche, als kohlensaurer Kalk, nur ungenauer werden würde. Bei Anwendung des Prager Leuchtgases und bei Dauer von 40 Minuten Glühung hat Verf. derartige Producte nie gefunden. Um mehrere Gramme völlig reinen Aetzkalk darzustellen, erleichtert Herr Stolba die Ausbeutung der Kohlensäure, indem er den Tiegelinhalt 10—15 Minuten lang stark glüht, nach vollständigem Erkalten den Tiegel schief stellt und mittelst eines Glasstäbchens so viel Wasser in Tropfen einfallen lässt, dass der Tiegelinhalt gleichförmig befeuchtet wird. Dabei entstand Kalkhydrat und die Masse erhitzte sich bedeutend. Man bedeckt nun den Tiegel mit seinem Deckel und bringt ihn in eine gleiche Höhe mit der möglichst kleinen Flamme des Bunsen'schen Brenners und erwärmt nun den übergreifenden Theil des Deckels so, dass sich der Tiegel von oben nach unten erhitzt, das Austrocknen allmälig von Statten ging und jeder Verlust vermieden wurde. Der trockene Inhalt wurde dann heftig geglüht und auf diese Weise der gewünschte Zweck auch bei etwas niederer Temperatur erreicht. Man thut dabei am besten, wenn man vor dem jedesmaligen Glühen den Tiegelinhalt in einer Achatreibschale gleichförmig mengt, damit alle Theile mit der heissesten Stelle in Berührung kommen und dann so den gewünschten Zweck auch bei grossen Mengen möglichst vollständig erreichen. (*Dingl. Journ. 1865. H. 5. S. 381.*)

Bkb.

Ueber den Phosphorit aus Spanien.

Dieses Mineral ist nach Fordes folgendermassen zusammengesetzt:

Fluorcalcium	8,01
Chlorcalcium	0,16
Kalk	41,03
Magnesia	0,12
Thonerde	1,75
Eisenoxyd	1,19
Phosphorsäure	44,12
Schwefelsäure	Spur

Kohlensäure.....	0,40
Unlösliches.....	1,41
Wasser.....	1,44
	99,63.

(*Philos. Mag. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 33.*) *B.*

Ueber die Darstellung des Magniums;

von Reynolds.

Das Magnesium entwickelt bei der Verbrennung ein sehr weisses intensives Licht, welches eine starke chemische Wirkung ausübt. Es ist daher zu photographischen Zwecken vorgeschlagen worden und wird ohne Zweifel auch noch andere Anwendung als Beleuchtungsmaterial finden. Es handelt sich nur um eine wohlfeilere Darstellung des Metalls. Sonstadt hat ein Patent darauf genommen. 5 Th. des Doppelsalzes aus Chlormagnesium und Chlorkalium werden in einem eisernen Tiegel mit 1 Th. Natrium erhitzt, wodurch das Metall reducirt wird und sich in kleinen Kugeln abscheidet. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches Chlorkalium und Chlornatrium auflöst und Magnesium zurücklässt.

Dies ist im Wesentlichen die Bunsen'sche Methode. Das Eigenthümliche der Sonstadt'schen besteht in der auf die Reduction folgenden Destillation des Metalls in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wodurch eine Reinigung desselben bezweckt wird. Das Magnesium destillirt ungefähr bei derselben Temperatur wie Zink.

Man kann das Magnesium auch aus dem obenerwähnten Doppelsalze durch den galvanischen Strom reduciren. Zu dem Ende bringt man dasselbe in der Kugel einer thönernen Pfeife zum Schmelzen, während man durch das Rohr der letztern vom negativen Pole einer Galvanischen Säule einen eisernen Draht in die Masse einführt und die Oberfläche der letztern vom positiven Pole her mit einem andern Drahte berührt, der sich in ein Stückchen Gascoak endigt. Nach kurzer Zeit findet die Ausscheidung des Metalls statt.

Soll das Magnesium zur Photographie benutzt werden, so muss es die Form eines Drahtes oder dünnen Blechs haben. Es hat damit seiner geringen Ductilität wegen grosse Schwierigkeiten. Am besten gelingt das Ausziehen bei annähernder Rothglühhitze. Uebrigens hält man

die Cautelen bei dieser Arbeit geheim. Aus dem Draht wird durch Abplattung zwischen Walzen Blech dargestellt, welches sich zur Verbrennung besser eignet als der Draht selber. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 9. April 1. 1865. p. 543.*) *Wp.*

Löslichkeit von Magnesia in Alkalisalzen;

nach R. Warrington.

Die wohlbekannte Thatsache, dass Ammoniaksalze die Fällung von Magnesia verhindern, lässt sich auch, wenn auch in geringerem Grade, bei den Salzen der fixen Alkalien nachweisen. Eine Lösung, die neben Chlormagnesium auch Chlorkalium oder Chlornatrium enthielt, wurde mit Kalilauge gefällt und im Filtrat auf gewöhnliche Weise die Magnesia bestimmt. Es zeigte sich, dass in beiden Fällen die Anwesenheit dieser Salze die Magnesia vor vollständiger Fällung geschützt hatte. Nimmt man zum Fällen einen grossen Ueberschuss von Kalilauge, so können im Filtrate bloss Spuren aufgefunden werden, ganz wie auch Ammoniak in grossem Ueberschuss Magnesiahydrat trotz Anwesenheit von Ammoniaksalzen niederschlägt.

Versetzt man eine Auflösung von Magnesiasalz mit gerade so viel Salmiak und Ammoniak, dass beim Kochen kein Niederschlag entsteht, so wird das Gleichgewicht dieser Mischung alsbald bei Wasserzusatz zerstört, indem Magnesia niederfällt. Ammoniaksalze scheinen also im Verhältniss ihrer Concentration die Fällung zu verhindern. (*Chem. Soc. Journ. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 25.*) *B.*

Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Nach E. Lesieur (*Compt. rend. T. 59.*) entsteht diese Verbindung durch zwei neue Reactionen, die von Interesse sind.

1 Aeq. phosphorsauren Ammoniak und 2 Aeq. Magnesia in der Kälte zusammengebracht, vereinigen sich direct zu dem Doppelsalz:

$$H^4NO, 2HO, PO^5 + 2MgO = H^4NO, 2MgO, PO^5 + 2HO.$$

Auch kohlensaure Magnesia giebt diese Verbindung unter Entwickelung von Kohlensäure. Durch eine ähnliche Reaction bindet die pyrophosphorsaure Magnesia Ammoniak, wenn man dieselbe mit freiem kohlensauren

Ammoniak oder mit Schwefelammonium in der Kälte zusammenbringt:

$2\,MgO,PO^5 + H^3N + HO = H^4NO,2\,MgO,PO^5$ u. s. w.

Wenn man pyrophosphorsauren Kalk mit Magnesia sättigt, so dass die Flüssigkeit sehr schwach alkalisch ist, so entsteht ein Niederschlag, der ein Gemisch von phosphorsauren Kalk mit pyrophosphorsaurer Magnesia ist und eine der Magnesia proportionale Menge Ammoniak absorbirt unter Bildung des Ammoniakdoppelsalzes.

Diese sehr einfachen Reactionen können jedenfalls nutzbar zur Darstellung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia für die Zwecke der Agricultur dienen. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 94. 2.*) *B.*

Die zweckmässigste Art, ein Mineral vorläufig auf den Gehalt an freier Thonerde für die Benutzung zur Aluminum-Gewinnung zu prüfen; nach Wedding.

Den Boden eines Porcellantiegels von etwa $^5/_4$ Zoll oberem Durchmesser und 1 Zoll Höhe bedeckt man mit einer schwachen Schicht Soda, schüttet darauf $^1/_2$ Grm. der zu untersuchenden Substanz, welche fein gepulvert und mit 2 Grm. calcinirter Soda innig gemengt ist, stampft die Masse mit dem Pistill ein und giebt nun noch eine Decke von 2 Grm. reiner Soda, die gleichfalls eingedrückt wird. Man bedeckt nun den Tiegel und erhitzt ihn über einem guten einfachen Gasbrenner, steigert die Hitze allmälig, wendet dann 20 Minuten lang einen so hohen Temperaturgrad an, dass die Natronaluminat-Bildung vor sich geht, ohne dass ein Schmelzen eintritt. Der nöthige Hitzgrad ist leicht zu bestimmen, indem man die Flamme so regulirt, dass in einem gleichen Gefässe kohlensaures Kali-Natron in Fluss kommt. Man entleert nun den Inhalt des Tiegels in ein Becherglas, nachdem man den grössten Theil der Sodadecke vorher entfernt hat, was meistenstheils ohne Verlust an Mineral geschehen kann, digerirt die Masse in dem Becherglase mit destillirtem Wasser und filtrirt. Das Filtrat fängt man in einem kleinen Becherglase von bestimmtem Querschnitt auf, säuert dasselbe schwach mit Schwefelsäure und fällt die Thonerde mit Ammoniak. Hatte man $^1/_2$ Grm. Bauxit oder irgend ein Präparat, dessen feiner Thonerdegehalt bekannt ist, auf gleiche Weise so behandelt und die Thonerde in einem Becherglase von gleichem Querschnitt

niedergeschlagen, so kann man die Volumina mit einander vergleichen und annähernd den Gehalt an freier Thonerde in dem zu untersuchenden Mineral erkennen, und so erfahren, ob die Wägung der Thonerde lohnt oder nicht. (*Verhandl. des Ver. z. Beförd. des Gewerbfl. in Preuss. 1864. S. 193. — Dingl. Journ. 1865. 4. Hft. S. 294.*) *Bkb.*

Ueber das auffallende Verhalten einiger Metalle zu gewissen Chloriden.

Beim Zusammenreiben von Aluminium in dünnster Blattform und Quecksilberchlorid (sog. Sublimat) findet eben so wenig eine chemische Aufeinanderwirkung statt, wie beim Zusammenreiben des letzteren mit fein zertheiltem Eisen- oder Zinkstaub. Setzt man aber einem solchen, aus circa 3 Th. Quecksilberchlorid und 1 Th. der genannten Metalle bestehenden Gemische unter Umrühren einige Tropfen Wasser hinzu, so erhitzt sich dasselbe nach Böttger's Angabe aufs heftigste und es entsteht in diesem Falle eine innige Verbindung mit dem einen oder dem anderen der genannten Metalle, d. h. ein Eisen-, Zink- oder Aluminium-Amalgam. Bringt man etwas metallisches Aluminium zu einer Auflösung von Platinchlorid, so findet schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur eine Zersetzung dieses Chlorides statt, es entwickelt sich dabei tumultarisch Wasserstoffgas, unter Bildung von Chloraluminium und Abscheidung sogenannten Platinschwarzes. Behandelt man auf gleiche Weise eine Auflösung von Goldchlorid, so scheidet sich metallisches Gold in fein zertheiltem Zustande aus. Blattaluminium, so dünn ausgeschlagen, wie Blattgold, verbindet sich in Chlorgas eingesenkt, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit diesem Gase unter Feuerscheinung, wohl aber sehr leicht unter gleichzeitiger Verbreitung eines höchst intensiven weissen Lichtes, wenn man eine dünne messingene Klaviersaite an dem einen Ende mit etwas unechtem Blattgolde umgiebt, dieses dann mit Blattaluminium umwickelt und sodann in ein mit Chlorgas gefülltes Glas mit weiter Mündung einsenkt. (*Polyt. Centrbl. 1864. 17.*) *B.*

Darstellung einer für Farben geeigneten Thonerde.

Die bis jetzt üblichen Methoden zur Darstellung einer reinen Thonerde, als geeignetes Material, um Far-

ben damit zu verdünnen und zu vermischen, führen manche Uebelstände mit sich, nach Dullo erhält man aber die Thonerde als höchst weiches zartes Pulver, das durchaus nicht gelatinös ist, sich gut aus der Flüssigkeit absetzt und von höchster Feinheit ist, wenn man folgendermassen verfährt:

Man löst 1 Kilogrm. Alaun in 5 Quart Wasser, zugleich auch 5 Grm. Kupfervitriol und thut etwa $^1/_2$ Pfd. Zinkblechschnitzel in die Flüssigkeit, die man 2—3 Tage mässig warm stehen lässt, unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers. Das Kupfer wird zuerst gefällt, und lagert sich dann sehr dicht auf das Zink, wodurch beide Metalle ein ziemlich starkes Volta'sches Element bilden. Es entwickelt sich Wasserstoff, schwefelsaures Zinkoxyd löst sich und nach und nach scheidet sich die reine Thonerde als höchst zartes Pulver aus. Man lässt aber genau die Einwirkung nur so lange dauern, bis durch Ammoniak im Ueberschuss keine dauernde Fällung mehr erzeugt wird, da bei längerer Einwirkung sonst die Thonerde eisenhaltig und gelblich gefärbt ist. Die so gefällte Thonerde lässt sich leicht auswaschen, weil sie kein Alkali enthält, welches so sehr der Thonerde anhängt, und sie hat den grossen Vortheil, dass sie sich beim Trocknen nicht so sehr zusammenzieht und reisst, sondern sie bleibt als feines Pulver, dass sich in allen Lösungsmitteln der Thonerde mit grösster Leichtigkeit löst. Durch leichtes Umrühren mit dem Glasstabe kann man die Thonerde mit der Flüssigkeit so abgiessen, dass nichts von dem Zink, dem Kupfer und dem im Zink enthaltenen Blei in die Thonerde übergeht, da die Metalle sehr fest auf einander haften. Treibt man die Einwirkung bis über die Ausscheidung des Eisenoxyds hinaus, so bildet sich später basisch-schwefelsaures Zinkoxyd, das sich der Thonerde beimischt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass, wenn sich eine hinreichende Menge von Zinkoxyd niedergeschlagen hat, aus diesem Gemische von Thonerde und Zinkoxyd durch erhöhte Temperatur und Einwirkung eines reducirenden Körpers grüne Farben entstehen. Auf keine andere Weise kann ein schönes Präparat im höchsten Zustande der Reinheit und Feinheit erhalten werden, als auf diesem Wege der Darstellung. (*Deutsche illustr. Gew.-Ztg. 1865. 2.*) *B.*

Calaït, ein neues Thonerdehydrophosphat, aus einem celtischen Grabe; von Damour.

Die Mineralsubstanz wurde in einem celtischen Grabe bei Manéer-H'roek in Lockmariaquer während der Nachgrabungen gefunden, welche die *Société Polymathique* von Morbihan unter Leitung von René Galles anstellen liess. Es waren einförmige Schmuckgehänge und Halsbandperlen von der Grösse einer Linse bis zu der eines Taubeneies. Die abgerundeten und an ihren Rändern polirten Perlen zeigten meistentheils zwei einander gegenüberliegende ebene Flächen und in der Mitte eine mehr oder minder symmetrische Durchbohrung, welche ungleich weit nach aussen sich erweitert, wie man es bei den ältesten bearbeiteten Steinen und noch heute bei einigen wilden Volksstämmen beobachtet hat.

Die Farbe der Substanz ist apfelgrün, dem Smaragdgrün sich nähernd, einige Stücke sind durch weisse und bläuliche Partien wie marmorirt, andere durch braune oder schwarze Adern und Puncte gefleckt in Folge einer thonigen Beimengung. Das Mineral ist durchscheinend etwa wie Chrysopras; der Bruch ist dicht wie beim Wachse; es ritzt Kalk, wird leicht durch eine Stahlspitze geritzt: das Pulver ist weiss; Dichte = 2,50—2,52.

In einer Glasröhre unter Rothgluth erhitzt entlässt es viel Wasser, das auf Lackmus keine Reaction ausübt, es decrepitirt, verliert die Farbe, wird opak, chocoladenbraun und sehr leicht zerreiblich. Unschmelzbar; Borax und Phosphorsalz lösen das Mineral ohne bemerkliche Färbung, Kupferreaction tritt nicht ein, wenn dem Phosphorsalze ein Zinnkügelchen zugesetzt wird. Salpetersäure und Salzsäure hinterlassen ein unlösliches weisses Pulver; das vorher calcinirte Mineral wird von Salpetersäure fast ganz gelöst, es hinterbleibt ein geringer brauner Rückstand von Kieselerde und Eisenoxyd. In der salpetersauren Lösung giebt Cernitrat einen reichlichen blassgelben phosphorsäurehaltigen Niederschlag. — Aetzkali wirkt selbst in der Kälte lösend darauf mit Hinterlassung eines geringen graulichen Rückstandes.

Bei der quantitativen Analyse wurde die Phosphorsäure nach der Methode von Aimé Girard in der salpetersauren Lösung durch Zinn bestimmt; aus der Phosphorsäure freien sauren Flüssigkeit durch Schwefelammonium die Thonerde nebst etwas Schwefeleisen gefällt, durch Calciniren und Schmelzen mit Kali rein dargestellt;

die zur Trockne verdampfte schwefelammoniakalische Flüssigkeit hinterliess etwas Kalk und Manganoxyd.

	Gefunden		Sauerstoff	Verhältniss
Phosphorsäure	0,4258		0,2398	5
Thonerde	0,2957	0,1377	0,1432	3
Eisenoxyd	0,0182	0,0055		
Wasser	0,2362		2,2099	5
Kalk	0,0070			
Manganoxyd	Spur			
Kieselerderückstand	0,0210			
	1,0039.			

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: Al^2O^3, $PO^5 + 5\,HO$, welche ergiebt:

1 Aeq.	Phosphorsäure	887,5	= 0,4239	Grm.
1 „	Thonerde	644,0	= 0,3075	„
5 „	Wasser	562,5	= 0,2686	„
		2094,0.	1,0000.	

Es fehlt etwas Wasser, welches jedoch beim Liegen an der Luft entwichen sein kann, wie es ja überhaupt schwer ist bei amorphen, fremde Stoffe enthaltenden Mineralien analytische Resultate zu erhalten, welche der theoretischen Annahme durchaus entsprechen.

Das Mineral enthält dieselben Bestandtheile nur in andern Verhältnissen wie der orientalische Türkis, welcher nach den Untersuchungen von Hermann und Rivot annähernd die Formel $2\,Al^2O^3, PO^5 + 5\,KO$ hat:

1 Aeq.	Phosphorsäure	887,5	= 0,3241	Grm.
2 „	Thonerde	1288,0	= 0,4704	„
5 „	Wasser	562,5	= 0,2055	„
		2738,0.	1,0000.	

Beide Mineralien unterscheiden sich durch die Verhältnisse ihrer constituirenden Bestandtheile und auch durch ihre physikalischen Eigenschaften. Der Türkis ist mehr opak als durchscheinend, seine eigentliche Farbe ist mehr oder weniger gesättigt himmelblau, Härte und Dichte sind grösser als die des neuen Minerals. Die Farbe des Türkises stammt von Kupferoxyd her, während die des Calaïts nach Damour von dem Eisenoxyde herrührt. Mehrere Mineralogen bezeichnen den Türkis als Calaït, indem sie sich auf eine Stelle des Plinius beziehen, der über den Callaïs spricht. (*S. Plin. Hist. nat. lib. XXXVII., cap. XXXIII.*) Man muss Türkis und

Calaït als besondere Species in der Classification sondern.

Wie der Calaït in die celtischen Gräber von Morbihan gekommen ist, giebt vom Standpuncte der Archäologie eine interessante Frage, denn in ganz Frankreich existirt kein ähnliches Mineral. In Sachsen, Schlesien und im Ural giebt es analoge Mineralien: Peganit = $2Al^2O^3$, $PO^5 + 6HO$; Variscit und Fischerit = $2Al^2O^3$, $PO^5 + 8HO$, keines aber entspricht den Eigenschaften des Calaïts. Die Fundorte, welche Plinius für den „Calaïs" angiebt, sind die des Türkises, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass der grüne Calaït und der Türkis in denselben Lagern vorkommen. In dem archäologischen Museum zu Vannes hat man in celtischen Gräbern gefundene bläuliche Steine, die gewissen Varietäten des gemeinen Türkises entsprechen; sie enthalten wie der Türkis und der Calaït Phosphorerde, Thonerde und Wasser.

Ueber zugleich mit dem Calaït gefundene Aexte von polirten Steinen will Damour später Mittheilungen machen. (*Annal. de Chim. et de Phys. Janv. 1865.*) *Dr. Reich.*

Ueber Yttererde.

Nach genauen Untersuchungen von O. Popp existiren von den drei von Mosander aufgefundenen Oxyden der Terbin-, Erbin- und Yttererde, nur die letztere als das Oxyd eines selbstständigen Metalls, indem die Terbin- und Erbinerde mit den Ceritoxyden (Cer- und Didymoxyd) identisch sind.

Die reine Yttererde (das Mosander'sche Yttriumoxyd ist alkali- und kalkhaltig) ist frisch gefällt eine dem Thonerdehydrat täuschend ähnliche kleisterartige Masse von rein weisser Farbe, und stellt geglüht ein schweres gelblichweisses Pulver dar. Sie ist eine starke Base, treibt aus Ammoniaksalzen beim Kochen Ammoniak aus und zeigt in ihren Verbindungsverhältnissen viel Analogien mit der Magnesia. Die Yttriasalze besitzen alle im krystallisirten wasserhaltigen Zustande eine ihnen eigenthümliche lichtrosenrothe Farbe und zeigen das Charakteristische, dass Lösungen derselben, zwischen das Prisma eines Spectroskops und eine stark leuchtende Gasflamme gebracht, fünf schwarze Linien hervorbringen, die von den ähnlichen Spectrallinien des Didyms verschieden sind, und von denen merkwürdiger Weise die eine im tiefen Violett, die andere im äussersten Roth liegt und so das

Lichtspectrum fast begrenzen. Das Aequivalentgewicht der Yttria, von Berzelius auf 40 festgestellt, ist aus dem Verhältniss der Schwefelsäure zur Yttria berechnet nach vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen = 42; die Aequivalentzahl des Yttriummetalls wäre demnach 34

Das Yttrium ist feucht ein eisenschwarzes, schimmerndes Pulver, welches jedoch schon während des Trocknens in Folge von Oxydation heller an Farbe wird; getrocknet ist es schwarzgrau, ähnlich dem *Ferrum hydrogenio reductum*. Unter dem Polirstahl zeigt es eisenschwarzen metallischen Strich. Trocken oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam, beim Kochen schneller darauf ein und bildet Oxyd; doch ist die vollständige Ueberführung in Oxyd auf diese Weise sehr schwer, indem das gebildete Oxyd Metallpartikelchen einhüllt. Von verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, wird es mit grösster Leichtigkeit unter Wasserstoffentwickelung gelöst; concentrirte Schwefelsäure wirkt nur schwierig darauf ein. Von Kalilauge wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht afficirt; beim Kochen findet zwar eine Wasserzersetzung statt, dieselbe hört aber auf, sobald das Kochen nachlässt. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit intensivem Glanze zu Oxyd; in die Gasflamme gestreut verbrennt es mit ausgezeichnetem Funkensprühen, indem jedes Metallpartikelchen einen leuchtenden Stern bildet. In reinem Sauerstoffgas findet die Verbrennung in noch intensiverem Grade statt und geschieht mit ausgezeichnetem blendenden Glanze.

Schwefel-Yttrium, YS, entsteht durch starkes Glühen der Yttria in vollkommen trockenem Schwefelkohlenstoffdampf unter gleichzeitiger Mitwirkung von trockenem Wasserstoffgas. Es besitzt eine gelbgrüne Farbe, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich theilweise damit in Hydrat und Schwefelwasserstoff. In Säuren löst es sich leicht unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung.

Yttriumchlorür, YCl + 6 HO, durch Auflösen von Yttria in Salzsäure erhalten, krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln, die sehr leicht zerfliessen und sich leicht in Alkohol lösen. Es ist nicht flüchtig und verbindet sich als Chlorobase mit negativeren Chloriden zu Chlorosalzen. Mit Quecksilberchlorid giebt es Krystalle von der Formel YCl + 2 Hg Cl + 6 HO. Yttriumjodür krystallisirt gleichfalls.

Yttriumeisencyanür, 2 YCy, FeCy, wurde durch anhaltendes Kochen von Yttria mit Berlinerblau gewonnen. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft.

Kalium-Yttriumeisencyanür, (2 K Cy, Fe Cy) + (2 YCy, FeCy), ist der körnig-krystallinische Niederschlag, welcher in sehr verdünnten Lösungen der Yttriumsalze durch Kaliumeisencyanür hervorgebracht wird.

Schwefelsaure Yttria, 2 (YO, SO^3) + 5 HO, kann schwer krystallisirt erhalten werden, weil die Löslichkeit des Salzes mit Temperaturzunahme in wachsendem Verhältniss abnimmt. Jede kaltgesättigte Lösung des Sulfats wird schon bei 30 bis 40^0 getrübt; bei 60 bis 80^0 und besonders beim Sieden scheidet sich fast sämmtliches Salz als schweres Krystallpulver aus. Das durch langsames Verdampfen im Wasserbade und das durch Sieden der Lösung sich ausscheidende Salz sind gleich zusammengesetzt mit $2^1/_2$ Aeq. Krystallwasser. Es besitzt eine schwach röthliche Farbe.

Selensaure Yttria, 2 (YO, SeO^3) + 5 HO, ist eben so wie das Sulfat zusammengesetzt, löst sich aber bei allen Temperaturen leicht und scheidet beim Kochen kein unlösliches Salz aus.

Salpetersaure Yttria, YO, NO^5 + 3 HO, krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche zerfliesslich und leicht löslich in Alkohol sind.

Kohlensaure Yttria bildet sich bei Fällung einer Yttriumsalzlösung mit kohlensaurem Natron als gelatinöser Niederschlag, der sich durch Digestion mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron in kleine, weisse, schön glänzende Krystallnadeln von der Zusammensetzung YO, CO^2 + 3 HO verwandelt.

Phosphorsaure Yttria ist ein hydratischer, nicht krystallinischer Niederschlag, der längere Zeit mit Wasser gekocht in ein unlösliches basisches und ein lösliches saures Salz zerfällt. Ersteres entspricht der Formel 3 YO, PO^5 + 5 HO.

Ausserdem wurden noch die Verbindungen der Yttria mit der Chlorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure dargestellt und untersucht. (*Annalen der Chem. und Pharm.* CXXV. 179—201.) *G.*

Zersetzungsproducte einiger Harze durch schmelzendes Kali.

H. Hlasiwetz und L. Barth hatten vor einiger Zeit Mittheilungen in dieser Richtung über das Guajacharz und das Galbanum gemacht; neuerdings haben sie das dort befolgte Verfahren auch auf die Benzoë, das sog. Drachenblut und die Aloë ausgedehnt, von welchen sie nun berichten. Auch über das Gummigutt, die Myrrha und die Asa foetida stellen sie Resultate in Aussicht. (Aus dem Gummigutt wurde zuweilen Phloroglycerin erhalten; Asa foetida und Myrrha geben Säuren, die derjenigen aus Guajac höchst wahrscheinlich gleich sind. *Vergl. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Bd. 49. H. 3. II. Abth. S. 335.*) Die nächsten Operationen waren bei allen Harzen gleich und verliefen stets unter denselben Erscheinungen; nur ist zu bemerken, dass man sie in etwas grösserem Massstabe anstellen muss, um die Producte in Mengen zu erhalten, die eine leichtere Reinigung und Trennung zulassen. Sie haben von jedem der Harze mindestens 2 Pfund angewendet und diese selbst zuvor durch Behandlung mit Lösungsmitteln angemessen gereinigt, dann in Partien von $^1/_4$ Pfund mit der dreifachen Menge Aetzkali verschmolzen. Das feste Kalihydrat wurde in eine geräumige Silberschale gebracht, mit wenig Wasser zur Lösung erhitzt und dann das Harz hinzugegeben. Anfangs schwimmt die erweichte Harzmasse in zähen Klumpen oben auf und die Einwirkung beginnt erst, wenn das Kali als Hydrat schmilzt. Die Masse wird dann homogen, beginnt zu schäumen, stösst aromatisch riechende Dämpfe aus und unter starker Wasserstoffentwickelung wird das Harz oxydirt. Das Schmelzen wird unterbrochen, wenn das starke Schäumen, während dessen die Masse mit einem Silberspatel gerührt wird, im Abnehmen ist. Allzu langes Schmelzen endigt sonst leicht mit einem Erglimmen und Verkohlen der Masse. Hierauf wurde sofort in Wasser gelöst (der Menge nach das Vierfache des angewandten KO, HO an Wasser) und mit einem entschiedenen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei scheidet sich wieder etwas Harz ab (bei Colophonium fast die ganze Menge des Genommenen; die Benzoë gab bedeutendere Ausscheidung als Drachenblut, dieses mehr als Gummigutt).

Bei jedem der bis jetzt so behandelten Harze fanden sich in der abgesättigten Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Essigsäure und andern flüchtigen Fettsäuren, die man durch Destillation scheiden kann. Bei dem Drachenblute und der Aloë fand sich hauptsächlich nur Essigsäure, bei Guajac, Benzoë und Gummigutt scheint sich auch Buttersäure und Propionsäure zu bilden. Neben dem charakteristischen Geruche dieser Säuren empfindet man stets auch jenen widerwärtigen Faeces-artigen, den man beim Schmelzen von Proteïnsubstanzen mit Kali und nachherigem Absättigen mit Säure erhält.

Die mit SO^3 abgesättigte, von Harz und allenfalls ausgeschiedenem KO, SO^3 abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun 3 Mal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt, welcher alle hier in Betracht kommenden Zersetzungsproducte in sich aufnimmt, so dass die ausgeschüttelten Flüssigkeiten nach dem Eintrocknen ein Salz geben, das an Alkohol nur Spuren jener Stoffe aufnimmt, die schon in ätherische Lösung gegangen sind. Die ätherischen Lösungen wurden destillirt, der Rückstand der Destillation mit etwas Wasser versetzt und daraus durch Erhitzen im Wasserbade die letzte Spur Aether verjagt. Beim Stehen dieser meist dicklich gewordenen Flüssigkeiten krystallisirt in der Regel die eine oder die andere der gebildeten Substanzen, die in einigen Fällen abgepresst und für sich weiter behandelt wurden. In jedem dieser Auszüge befand sich ferner eine Substanz, durch essigsaures Bleioxyd fällbar, die dadurch von andern nicht fällbaren getrennt werden konnte. Es wurde darum mit der angemessen verdünnten Flüssigkeit diese Fällung vorgenommen und der Niederschlag mit HS zersetzt. Das von der Bleifällung abgelaufene Filtrat, ebenfalls mit HS entbleit, wurde für sich behandelt.

I. Benzoë.

Die verwendete Benzoë war durch zweimaliges Auskochen mit kohlensaurem Kali, Auflösen des Rückstandes in Weingeist, Abdestilliren und Fällen mit Wasser gereinigt. Auch wurde die Harzmasse in Alpha-, Beta- und Gammaharz zerlegt; allein jedes dieser drei Harze gab dieselben Resultate, so dass man sich später mit der ersteren Reinigung begnügte.

Aus dem ätherischen Auszuge der Schmelze kry-

stallisirte zunächst eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzoësäure, daneben aber noch zwei andere Säuren. Da sich jedoch von allen diesen Säuren noch eben so viel in den Mutterlaugen findet, so verfährt man einfacher so, dass man den ganzen Rückstand in warmem Wasser auflöst, mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt, den Niederschlag gut auswäscht und unter heissem Wasser mit HS zerlegt. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Eindampfen eine noch etwas gefärbte reichliche Krystallisation (*a*).

Die vom ursprünglichen Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde gleichfalls mit HS behandelt und das Filtrat eingedampft. Aus ihm krystallisirt dann Benzoësäure neben einem zweiten Körper, von dem man die erstere nach dem Trocknen und Zerreiben durch wiederholtes Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff trennt. Das Ungelöste nimmt man in Wasser auf und entfernt einen Rest des Körpers *a* durch eine abermalige Bleifällung. Aus der Flüssigkeit, die von diesem Bleiniederschlage abläuft, wie früher angegeben abgeschieden, reinigt man die Substanz, die eine Säure ist, dadurch, dass man sie mittelst frisch gefällten CuO, HO oder CdO, CO^2 in ein Kupfer- oder Cadmiumoxydsalz überführt. Beide Salze, besonders das erstere, krystallisiren schnell und leicht. Durch Zerlegen isolirt man daraus die Säure, die sofort in farblosen und wohlausgebildeten Krystallen anschiesst, welche durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Ihre Eigenschaften und Verhältnisse sind genau dieselben wie die der zuletzt von Saytzeff und Fischer untersuchten Paraoxybenzoësäure. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 127. S. 130 u. 137.*)

Die Krystalle der aus Benzoëharz wie angegeben gewonnenen Paraoxybenzoësäure gehören dem monoklinoëdrischen System an und bilden häufig kurze Prismen, beschlossen von der Basis und combinirt mit dem klinodiagenalen Pinakoid. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Reaction ist stark sauer, zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit, ist zum Theil wenigstens destillirbar, verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser bei 100° C. vollständig und wird matt. Sie schmilzt bei 210° C. und erstarrt dann krystallinisch. Sie giebt mit Metallsalzen keine Fällungen, reducirt in alkalischen Lösungen Kupferoxyd nicht und giebt mit Fe^2Cl^3 eine schwach gelbliche, bräunliche Färbung. Die lufttrockne Säure =

2 HO, $C^{14}H^6O^6$, die bei 100° C. getrocknete = $C^{14}H^6O^6$, wobei die erstere 11 Proc. Wasser verliert.

Das Barytsalz = BaO, $C^{14}H^5O^5$ + HO bildet flache glänzende Nadeln.

Das Kalksalz = CaO, $C^{14}H^5O^5$ feine, weiche, sternförmig verwachsene Nadeln, sehr löslich in Wasser.

Das Zinksalz krystallisirt leicht und schön in breiten Blättern.

Das Cadmiumsalz bildet schöne monoklinoëdrische Krystalle, isomorph mit Gyps = CdO, $C^{14}H^5O^5$ + 6 HO.

Das Bleisalz = PbO, $C^{14}H^5O^5$ + 2 HO, ist eines der charakteristischen Salze der Paraoxybenzoësäure. Aus der durch Absättigen einer kochenden Lösung der Säure mit PbO, CO^2 erhaltenen Flüssigkeit fällt sofort nach dem Auskühlen dieses Salz in sehr schönen, irisirenden, benzoësäureähnlichen Blättchen heraus, die abfiltrirt und an der Luft getrocknet vom Papier sich als eine silberglänzende Haut abheben lassen. Bei 120° C. verliert es 7 Proc. = 2 At. Wasser.

Das Kupfersalz = CuO, $C^{14}H^5O^5$ + 6 HO, bildet hübsche kleine Nadeln von lichtbläulich grüner Farbe; es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von basischem Salz.

Das Silbersalz = AgO, $C^{14}H^5O^5$ + 4 HO, fällt schnell in glänzenden Blättchen heraus, wenn man die Lösung der Säure mit feuchtem Silberoxyd sättigt und filtrirt. Es schmilzt leicht beim Erhitzen und hinterlässt weiterhin mattes Silber.

Nach einem Vergleiche der von Hlasiwetz und Barth aus Benzoë erhaltenen Paraoxybenzoësäure mit der im Laboratorium zu Marburg dargestellten durch Kolbe liegt wirklich Identität vor und ist der Unterschied im Krystallform- und Krystallwassergehalte des Cadmiumsalzes, welches Saytzeff und Fischer analysirte (Rhomboëder und 4 At. HO) daraus zu erklären, dass das eine Salz aus kalter, das andere aus heisser Lösung krystallisirt. Ebenso mit dem Silbersalze, in welchem Saytzeff und Fischer 5 HO fanden.

Bei der trocknen Destillation zerlegt sich die Paraoxybenzoësäure (nach Hlasiwetz und Barth) zum Theil in Phenylsäure und Kohlensäure. Versetzt man eine nicht zu verdünnte kalte Lösung der Paraoxybenzoësäure mit gesättigtem Bromwasser, so entsteht sofort ein in

Wasser unlöslicher flockiger weisser Niederschlag, der in wässerigem Weingeist sich löst und daraus in haarförmigen weissen Nadeln krystallisirt. Dieses Product ist dreifach gebromte Phenylsäure = $C^{12}H^3Br^3O^2$ und entsteht nach der Gleichung

$$C^{14}H^6O^6 + 6\,Br = C^{12}H^{13}Br^3O^2 + C^2O^4 + 3\,HBr.$$

Die oben mit (*a*) bezeichnete rohe Krystallisation gab an C^2S^4 etwas Benzoësäure ab; mit siedendem Wasser behandelt löste sich der grösste Theil des Restes und nur ein kleiner Theil (*b*) blieb ungelöst. Aus der wässerigen Lösung wurden Krystalle einer Säure erhalten, welche beinahe alle Eigenschaften der aus Guajac dargestellten Protocatechusäure hatten, aber bei der Analyse Zahlen gaben, die zur Formel $C^{28}H^{12}O^{14} + 4\,HO$ führten, d. i. eine Verbindung von Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ mit Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$ (analog der Kolbe'schen Zimmtsäure-Benzoësäure).

Die mit (*b*) bezeichnete Substanz wurde nur in kleinen Mengen erhalten; sie ist sehr schwer löslich, kann aber aus wässerigem Weingeist in Krystallen erhalten werden. Sie giebt mit Fe^2Cl^3 eine schöne intensiv rothe Färbung und ähnelt überhaupt jener Verbindung, welche Hlasiwetz und von Gilm als Zersetzungsproduct des Berberins erhielten und welche mit der Opiansäure homolog zu sein scheint. Dieser Körper lässt sich auch, leider nur in eben so kleinen Mengen, bei der Zersetzung des Drachenbluts und Gummigutts erhalten.

Neben diesen drei Producten liefert das Benzoëharz bei der Einwirkung des schmelzenden Aetzkalis auch etwas Brenzcatechin, $C^{12}H^6O^4$. Es bleibt in den Mutterlaugen der Paraoxybenzoësäure und wird denselben durch Schütteln mit Aether entzogen. Aus 1 Pfd. Benzoëharz wurden Grm. Brenzcatechin, 10 — 12 Grm. Benzoësäure, 6 bis Grm. Paraoxybenzoësäure und etwa 28 Grm. der Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ erhalten, während mindestens die Hälfte des Harzes beim Absättigen der Kalischmelze mit SO^3 sich wieder ausschied.

II. Drachenblut.

Es wurde Drachenblut in Stücken und solches in Stangen untersucht und das Rohmaterial durch Auflösen in Weingeist, Abdestilliren der Tinctur und Ausfällen des Destillationsrückstandes mit Wasser gereinigt. Die verschiedenen Sorten gaben bei der Behandlung mit

schmelzendem Aetzkali quantitativ verschiedene Resultate: in einem Falle war das Hauptproduct Paraoxybenzoësäure, in einem andern Falle Phloroglycerin und fast gar nichts von jener Säure. 1 Civilpfund gereinigtes Drachenblutharz gab gegen 40 Grm. rohes Phloroglycerin, daneben etwa 20 Grm. Benzoësäure, ausserdem kleine Mengen von Oxalsäure und in jenem Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure die des Phloroglycerins überwog, auch nicht unbeträchtliche Mengen der combinirten Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$, nebst Spuren des Körpers mit der rothen Eisenreaction, die beide auch aus Benzoë erhalten worden waren. Endlich gab jene Harzsorte, welche viel Phloroglycerin lieferte, noch eine geringe Menge eines neuen Körpers (*c*), während die Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ nur sparsam vorhanden war. Zur Scheidung wurde die Löslichkeit der Benzoësäure in C^2S^4, die Fällbarkeit der Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ durch Bleizucker, die Löslichkeit des Phloroglycerins in Aether, der mit der alkalisch gemachten Flüssigkeit geschüttelt wurde, und die Löslichkeit der Paraoxybenzoësäure in Aether, beim Schütteln der organischen Flüssigkeit mit demselben, benutzt.

Der Körper *c* findet sich in den Mutterlaugen von Phloroglycerin, giebt krümliche, efflorescirende Krystallvegetationen, die aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehen, schmeckt schwach bitter, ist sehr löslich schon in kaltem Wasser, reagirt neutral, ist nicht fällbar durch Metallsalze und giebt mit Fe^2Cl^3 eine schön blaue, nicht sehr intensive und bald missfarbig werdende Färbung. Reducirt in alkalischer Lösung Cu^2O^2 zu Cu^2O und beim Erwärmen eine Lösung von Silbernitrat. Nach dem Schmelzen erstarrt er krystallinisch und scheint zum Theil wenigstens sublimirbar. Seine Formel $= C^{18}H^{10}O^8$ (isomer mit Everninsäure und Veratrumsäure). Mit Kalihydrat geschmolzen, wurde der Körper *c* in eine Säure zerlegt, deren Bleisalz mit Fe^2Cl^3 eine röthliche Farbenreaction gab und in eine leicht krystallisirbare, süss und bitter zugleich schmeckende Substanz, deren Lösung durch Fe^2Cl^3 gebläut wurde.

III. Aloë.

Die von H. Hlasiwetz benutzte Drogue war Socotora-Aloë, die sich in heissem Wasser vollständig löste.

Der ätherische Auszug der durch Absättigen mit SO^3 und Filtriren der Kalischmelze erhaltenen Flüssigkeit gab eine bedeutende Krystallisation von Paraoxy-

benzoësäure $C^{14}H^6O^6$, 1 Pfd. Aloë 34 Grm. derselben. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Bleizuckerlösung fällt oxalsaures Bleioxyd nieder und die davon abfiltrirte, mit HS entbleite Flüssigkeit enthält Orcin. Man gewinnt dasselbe, indem man die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit entweder direct destillirt, oder erst mit Soda sättigt, dann mit Aether ausschüttelt, welcher das Orcin aufnimmt. 1 Pfd. Aloë lieferte 10 bis 11 Grm. Orcin, welchem keine der Eigenschaften fehlte, die man vom Orcin kennt. Sie krystallirte als $C^{14}H^8O^4 + 2\,HO$ und zeigte bei 100° C. getrocknet die Formel $C^{14}H^8O^4$. Es wurde daraus die Bromverbindung dargestellt. Auch die von de Luynes beschriebene Verwandlung des Orcins durch NO^5dämpfe in einen sich mit rother Farbe lösenden Körper, so wie die Verbindungsfähigkeit mit schwefelsaurem Chinin zu schönen Krystallen wurde bestätigt.

Es wäre möglich, dass die Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$ und das Orcin $C^{14}H^8O^4$ Zersetzungsproducte von Kosmann's Aloëresinsäure $C^{30}H^{16}O^{14}$ sind, denn

$$C^{30}H^{16}O^{14} + 2\,O = C^{14}H^6O^6 + C^{14}H^8O^4 + C^2O^4 + 2\,HO.$$

Bei dieser Untersuchung betheiligte sich Herr J. Malin.

Hlasiwetz giebt folgende tabellarische Zusammenstellung der bis jetzt gekannten Bestandtheile und Zersetzungsproducte einiger Harze.

Guajacharz enthält:	giebt trocken destillirt:	durch schmelzendes KO,HO oxydirt:
Guajacharzsäure $C^{40}H^{26}O^4$	Pyroguajacin = $C^{38}H^{22}O^6$ Kreosol $C^{16}H^{10}O^4$ Guajacol $C^{14}H^8O^4$ Guajacen $C^{10}H^8O^2$	Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ den Körper $C^{18}H^{10}O^6$ (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. 130, 353)
Drachenblut enthält: In Aether lösliches Harz, nach Johnston = $C^{40}H^{20}O^4$ (?)	Metastyrol $C^{16}H^8$ Toluol $C^{14}H^8$ Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$	Paraoxybenzoësäure Protocatechusäure $C^{28}H^{12}O^{14}$ einen Fe^2Cl^3 röthenden Körper = $C^{18}H^8O^{10}$ (?) Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$ Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$ Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$
Benzoë enthält Alpha-, Beta- u. Gammaharz Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$ Benzoëzimmtsäure	Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$ Phenylsäure = $C^{12}H^6O^2$	Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$ Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$ Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ die Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ Oxyphensäure $C^{12}H^6O^4$ den Körper $C^{18}H^8O^{10}$ (?)

Galbanum enthält:	giebt trocken destillirt	mit schmelzendem Kalihydrat oxydirt:
das Harz $C^{40}H^{26}O^6$ (?)	den Körper $C^{40}H^{30}O^2$	Resorcin $C^{12}H^6O^4$
Galbanumöl = $C^{20}H^{16}$	(Ann. der Chem. u. Pharm. 119, 263)	
Gummi	Umbelliferon = $C^{12}H^4O^4$	
Aloë enthält:	Aloësol $C^{16}H^{12}O^6$	Orcin $C^{14}H^8O^4$
Aloïn = $C^{34}H^{18}O^{14}$		Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$.
Aloëresinsäure = $C^{30}H^{16}O^{14}$		

(*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. 51. Bd. 1. u. 2. Heft. Jahrg. 1865. Jan. u. Febr. II. Abth. S. 160—181.*) *H. Ludwig.*

Ueber die Paracumarsäure

machte H. Hlasiwetz Mittheilungen. Derselbe hat in einer früheren Untersuchung gefunden, dass die Aloë mit Kalihydrat geschmolzen, Paraoxybenzoësäure und Orcin liefere. In Gemeinschaft mit J. Malin suchte derselbe nun die Verbindungen auf, aus denen diese Zersetzungsproducte hervorgegangen sein müssen. Sie fanden, dass die Paraoxybenzoësäure einer bis dahin noch nicht gekannten Säure, die wegen ihrer Isomerie mit Cumarsäure von ihnen Paracumarsäure genannt wird, ihre Entstehung verdankt. Man gewinnt letztere dadurch, dass man die Aloë in dem Zweifachen ihres Gewichtes heissen Wassers löst, dann auf das Pfund Aloë 5 Loth Schwefelsäurehydrat (das man zuvor mit Wasser verdünnt hat) zusetzt und das Gemisch in einer Porcellanschale 1 Stunde lang im Sieden erhält. Beim Auskühlen scheidet sich dann eine beträchtliche Menge eines pechartigen Harzes ab; die davon abgegossene, durch Stehen geklärte oder durch vorher benetzte Filter filtrirte Flüssigkeit schüttelt man 2 Mal mit Aether aus, destillirt den Aether ab und überlässt den Rückstand von der Destillation der Krystallisation. Das noch mit einem gelben Harze stark verunreinigte Rohproduct reinigt man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist. Zuletzt löst man in siedendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle.

Etwas reichlicher wird die Ausbeute, wenn man die siedende Lösung der Aloë vor der Behandlung mit SO^3 mit Bleizucker von dem grössten Theile des Harzes be-

freit, das in ihr enthalten ist. Hierdurch fällt eine bedeutende Menge des Harzes als weiche, pechartige, schwarze Masse heraus, eine andere scheidet sich beim Auskühlen ab. Die ganze, klare, ziemlich helle, davon abgegossene Flüssigkeit wird mit SO^3 entbleit, filtrirt, dann mit einem weiteren Zusatz von SO^3 in dem Verhältniss wie früher gekocht, die erhaltene Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt u. s. w.

5 Pfd. Aloë gaben 24 Grm. rohe Paracumarsäure. Diese scheint in der Aloë noch nicht präformirt enthalten zu sein, da nicht mit SO^3 behandelte Aloëlösungen an Aether nichts als eine kleine Menge eines gelben Harzes abgeben. Vielleicht ist es ein Glykosid, welches unter dem Einfluss der Schwefelsäure gespalten wird.

Die Paracumarsäure ist farblos und krystallisirt in hübschen, glänzenden, spröden Nadeln, am schnellsten aus einer wässerigen, etwas langsamer, aber schöner aus verdünnter weingeistiger Lösung. Meistens sind die zuerst anschiessenden Krystalle sichelförmig gekrümmt und garbenartig verwachsen.

Kaltes Wasser löst davon sehr wenig, siedendes löst sie völlig, am leichtesten ist sie in warmem Alkohol und Aether löslich. Sie reagirt stark sauer, ist aber fast geschmacklos. Sie schmilzt bei 179—180° C. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Fe^2Cl^3 eine dunkelgoldbraune Färbung. Sie reducirt auch beim Erwärmen weder Silberlösung, noch alkalische Kupferoxydlösung und giebt mit Metallsalzen keine Fällungen.

Die lufttrockne Säure verlor bei 130° C. nur 1 bis 1,5 Proc. Wasser. Die Analysen der getrockneten Säure führten zu der Formel: $C^{18}H^8O^6$. Ihr Ammoniaksalz = $H^4NO, C^{18}H^7O^5$ krystallisirt in sehr schönen, breiten, farblosen Tafeln des monoklinoëdrischen Systems.

Das Cadmiumsalz = $CdO, C^{18}H^7O^5 + 3HO$ bildet sternförmig gruppirte Nadeln.

Das Kupfersalz = $CuO, C^{18}H^7O^5 + 6HO$, bildet grünlich-blaue Nadeln, die sich sofort ausscheiden, wenn eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriollösung vermischt wird.

Das Silbersalz = $AgO, C^{18}H^7O^5 + 2HO$, fällt als weisser voluminöser Niederschlag beim Zusatz von AgO, NO^5 zu einer Lösung des H^3Nsalzes.

Mit rauchender Salpetersäure gekocht, liefert die Paracumarsäure Pikrinsäure und mit Kalihydrat geschmolzen, Paraoxybenzoësäure = $C^{14}H^6O^6, 2HO$.

Die Paracumarsäure steht demnach zur Paraoxybenzoësäure in demselben Verhältnisse, wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Früher schon als Hlasiwetz hatte Rochleder aus der Aloë eine krystallisirte Säure gewonnen, die nach einer Probe, die der Erstere von Letzterem erhielt, alle Eigenschaften der Paracumarsäure, auch ihre Zusammensetzung hatte, allein durch einen Gehalt an Krystallwasser sich von der durch Hlasiwetz dargestellten Säure unterscheidet; ihre Formel ist nämlich: $C^{18}H^{8}O^{6} + 2\,HO$. Sie giebt mit NO^{5} oxydirt Pikrinsäure und mit Kalihydrat geschmolzen Paraoxybenzoësäure.

Rochleder erhielt diese wasserhaltige Paracumarsäure wie folgt: Aloë wird mit $^{1}/_{25}$ vom Gewicht Natronhydrat und Wasser gekocht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen aufhört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit SO^{3} angesäuert und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des goldgelb gefärbten Aethers bleibt eine krystallinische gelbe Masse zurück; sie wird mit Wasser ausgekocht und die Abkochung durch ein benetztes Filter filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle entfärbt man durch Thierkohle. Die Ausbeute ist jedoch geringer, als nach dem Verfahren von Hlasiwetz. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. 52. Bd. I. Heft. Jahrg. 1865. Juni. II. Abth. S. 79 — 84.*) *H. Ludwig.*

Ueber die Hoffmann'sche Reaction auf Tyrosin.

Nach einer Angabe von R. Hoffmann giebt Tyrosin, mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, einen rothen flockigen Niederschlag. L. Meyer fand dagegen, dass Tyrosin mit einer aus reiner Salpetersäure und überschüssigem Quecksilberoxyd bereiteten Lösung jenes Salzes einen gelblichweissen, voluminösen Niederschlag hervorbringt, der auch durch andauerndes Kochen seine Farbe nicht verändert. Erst auf Zusatz einer ganz ausserordentlich geringen Menge rother rauchender Salpetersäure, oder einer verdünnten, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kali wird dieser Niederschlag sofort dunkelkirschroth. Demnach scheint die Gegenwart einer kleinen Quantität salpetriger Säure eine nothwendige Bedingung für das Entstehen des rothen Niederschlags zu sein. Ein Ueberschuss von Säure muss

vermieden werden, weil der Niederschlag sich sehr leicht in geringen Mengen rauchender Salpetersäure löst. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXXII. 156—157.*) *G.*

Verfahren zum Bleichen der Fasern, Gespinnste und Gewebe vegetabilischen Ursprungs.

Auf dieses neue Verfahren haben Fabrikant Ed. Karchner in Saarbrücken, Kaufmann O. Jung in Mainz und Fabrikdirigent Ed. Tegeler von Otterberg am 4. November 1861 ein 15jähriges Patent erhalten.

Obgleich die Rasenbleiche mittelst des Sonnenlichts vollständig durch das Bleichen durch Chlor oder unterchlorige Säure ersetzt werden kann, so ist letzteres doch ohne alle Rücksicht zu verwerfen, indem dasselbe secundäre Wirkungen ausübt, welche häufig, sogar in den meisten Fällen, das Zerstören der zu bleichenden Stoffe zur Folge haben.

Die zerstörende Reaction des Chlors und der unterchlorigen Säure auf die Fasern der zu bleichenden Stoffe vegetabilischen Ursprungs durch eine chemische Gegenwirkung aufzuheben, war die Aufgabe, welche gelöst werden musste, um durch diese Sauerstoff erzeugenden Reagentien in der Bleichindustrie, die ähnliche, aber intermittirend und langsam sich äussernde Wirkung der chemischen Sonnenstrahlen zu ersetzen. Es ist den oben Genannten gelungen, mit Hülfe der nachstehenden, von ihnen zuerst beobachteten Thatsachen, diese Aufgabe zu lösen, nämlich:

1) Dass der Farbstoff der Pflanzenfaser der Baumwolle, des Hanfes und des Flachses und anderer spinnbaren Fasern vegetabilischen Ursprungs durch Einwirkung der Wasserstoffverbindungen des Schwefels eine Molecularveränderung erleidet, ähnlich derjenigen des Indigos und mehrerer anderer Farbstoffe, wenn sie der Einwirkung der gleichen Reagentien ausgesetzt werden.

2) Dass der durch die Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff modificirte Farbstoff der Pflanzenfaser dem Chlor keinen zu seiner ursprünglichen Molecularconstitution gehörenden Wasserstoff liefert, um Salzsäure zu bilden und dieser daher auf die mit dem Farbstoff verbundene Faser keinen zerstörenden Einfluss ausüben kann.

Nachdem dieses fest stand, hatten die Genannten nur noch ein praktisches Verfahren zu suchen, um die Wirkungen der Verbindungen des Schwefels und Wasserstoffs auf die Pflanzenfasern zu benutzen.

Folgende 3 Methoden fanden dieselben dem Zwecke entsprechend.

1) Nachdem die löslichen Bestandtheile der zu bleichenden Stoffe auf die allgemein übliche Weise entfernt sind, kocht man diese Stoffe mehrere Stunden lang in einer Lauge von löslichen zwei oder mehrfach Schwefelalkalien oder alkalischen Erden und setzt dieser Lauge nach und nach bis zur vollständigen Zersetzung entweder schwache Säuren oder unterchlorigsaure Alkalien, oder dergl. alkalische Erden oder Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu, welche alle durch ihre Reaction auf die löslichen Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff frei machen und auf diese Weise den Farbstoff der zu bleichenden Pflanzenfasern hydrogeniren.

2) Man lässt Schwefelwasserstoff im entstehenden Zustande auf die zu bleichende Faser wirken, ohne die Temperatur des Bades zu erhöhen. Man taucht die Stoffe in eine Lösung von Schwefelalkalien und dergl. alkalischen Erden und zersetzt die Schwefelverbindungen auf einmal oder nach und nach durch verdünnte Säuren.

3) Will man sich des zweifach Schwefelwasserstoffs bedienen, um den Farbstoff der Faser zu hydrogeniren, so löst man 2fach oder besser mehrfach Schwefelcalcium in mittelst Salzsäure angesäuertem Wasser und trägt Sorge, dass die Flüssigkeit stets sauer reagirt.

Es entwickelt sich 2fach Schwefelwasserstoff. — In das so bereitete Bad wird der zu bleichende Stoff eingetaucht und die Flüssigkeit umgerührt. Der Farbstoff der Pflanzenfaser zersetzt die Schwefel- und Wasserstoffverbindung und verbindet sich mit dem Wasserstoff. Die nach einer dieser 3 Methoden vorbereiteten Pflanzenfasern können ohne nachtheilige Folgen der Wirkung der oxydirenden oder chlorirenden Mittel ausgesetzt werden. Die zu bleichenden Stoffe müssen aber, nachdem sie einige Zeit der Wirkung der oxydirenden und chlorirenden Mittel ausgesetzt worden sind, stets von Neuem hydrogenirt und dann wieder oxydirt werden, bis sie vollständig gebleicht sind. (*Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865.*) *B.*

Ueber ein neues, höchst einfaches Verfahren, eine Beimischung von Baumwolle in weissen leinenen Geweben nachzuweisen.

Nach Böttger hat sich die Menge von Vorschriften, Leinwand auf eine Beimischung von Baumwolle zu prüfen, in ihren Endergebnissen ungenügend erwiesen.

Das nun zunächst von ihm ermittelte Verfahren ist von Jedermann leicht und in wenig Minuten auszuführen und giebt zu keiner Täuschung irgend einer Art Veranlassung. Zu dem Behufe der Prüfung schneide man von der zu prüfenden Leinwand einen circa 3—4 Zoll langen und $1^1/_2$ Zoll breiten Streifen ab, fasere ihn auf seinen 3 Seitenkanten (d. h. auf der Ketten- und Einschlagseite) bis auf 4 Linien aus, tauche ihn hierauf zur Hälfte, seiner Länge nach, in eine alkoholische Lösung von Anilinroth (Fuchsin) bestehend aus 10 Gran krystallinischem Fuchsin und 4 Loth Alkohol, ziehe ihn sofort wieder aus dieser Farbflotte heraus, überschütte ihn sodann so lange mit Brunnenwasser, bis dieses ungefärbt davon abläuft, und lege ihn schliesslich in diesem noch feuchtem Zustande 1 bis höchstens 3 Minuten in ein mit gewöhnlichem Salmiakgeist angefülltes Porcellanschälchen. An den abgezupften Stellen des Streifens sieht man nun augenblicklich den Farbstoff allmälig von den Baumwollenfäden verschwinden, während die Leinenfäden gefärbt bleiben. Die einzelnen Baumwollenfäden erscheinen mithin in kurzer Zeit weiss, in welcher Anzahl und wo sich dieselben auch in dem Streifen vorfinden mögen, die Leinenfäden dagegen schön rosenroth. (*Polyt. Notizbl. 1865. 1.*) *B.*

Pergamentpapier

lässt sich nach C. Brandegger höchst dauerhaft verleimen, wenn man es vorher auf der betreffenden Seite zuerst mit Alkohol erweicht und dann noch feucht auf das mit starkem Leim überstrichene Material auflegt und gehörig verstreicht. Soll das Papier mit sich selbst verbunden werden, so behandelt man beide sich berührende Flächen auf diese Weise. (*Polyt. Journ. Bd. 175.*) *B.*

Ueber den Kupfergehalt alter Papiere.

Dr. Kerner in Innsbruck fand im vergilbten Papier alter Bücher dendritenartige Gebilde von Schwefelkupfer. Die Bücher, in denen diese Erscheinung sich zeigte, befinden sich auf der Innsbrucker Bibliothek, stammen aus der Zeit von 1545—1677, sind in Schweinsleder gebunden und mit Messingschliessen versehen, die wohl den Ausgangspunct der Kupferbildung bildeten. Prof. A. Jäger theilt diese Ansicht Kerner's nicht. Wer sich mit Schriften oder Druckwerken alter Zeit und vorzüglich des 16. und 17. Jahrhunderts mehr beschäftigt hat, wird das Vorkommen von Spuren metallischer, zumal dem Kupfer angehöriger Theilchen im Papier der genannten Zeit als etwas Gewöhnliches kennen. Es war dies die Zeit des grössten Kleiderluxus, was die vielen auf den Reichstagen, wie in den Landtagen der einzelnen Provinzen erlassenen Gesetze gegen den Luxus, die sogenannten „Kleiderordnungen" bezeugen, durch welche den unteren Ständen gewisse Kleiderstoffe verboten und ihrer Prachtliebe eine Schranke gesetzt wurde. Es war in den damaligen Zeiten etwas Gewöhnliches, dass nicht nur Bürger und Gewerbsleute, sondern auch die Bauern gold- und silberdurchwirkte Linnenstoffe trugen. In einer dieser Kleiderordnungen aus der letzten Zeit Kaiser Ferdinand's I., also vor 1564, wurde für die böhmischen Bauern Folgendes bestimmt: „Die Bauern sollen nicht golddurchwirkte Zeuge, keine holländische Leinwand und Spitzen an ihren Hemden, wie auch keine mit Gold bordirte Brustflecke tragen." Diese gold- und silberdurchwirkten Stoffe hatten nun aber das Schicksal aller anderen Kleiderstoffe, sie wurden mit der Zeit abgenutzt, wanderten in die Hände der Hadernsammler und in die Papiermühlen. Niemand gab sich die Mühe, die etwa noch darin vorhandenen Silber- und Goldfäden auszulesen, um so weniger, als dieselben damals wie heutzutage in der Regel nur versilberte oder vergoldete Kupferdrähte waren. Daher nun aber auch die so häufig im Papier und zwar in der Masse des Papiers der genannten Zeit vorkommende Erscheinung von Kupferspuren. Zum Beweise des Vorstehenden übersandte Prof. Jäger an den Secretair der Akad. d. Wissenschaften in Wien mehrere aus Papieren, welche der Zeit von 1548—1760 angehören, herausgeschnittene Zettelchen; sie wiesen alle das Vorhandensein

von Kupfer und zwar in der Papiermasse nach, theilweise noch in der Form des ehemaligen Kupferdrahts. Sie sind solchen Papieren entnommen, welche niemals eingebunden waren oder einen farbigen Schnitt hatten, so dass der Vermuthung, es habe äusserer Einfluss auf die Kupferbildung stattgefunden, nicht Raum gegeben werden kann. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. 3. H. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 256 — 257.*)

Die Kerner'schen Schwefelkupfer-Flecken in vergilbtem Papier erscheinen als ausserordentliche zierliche Dendriten und befinden sich jedesmal ziemlich nahe dem Rande der vergilbten Papierblätter. Sie durchdringen die ganze Masse des Papierblatts und sind daher an beiden Seiten sichtbar, jedoch auf der einen Seite deutlicher. (*A. a. O. LI. Bd. 3. H. I. Abth. S. 192 — 195.*)

Herr Eduard Kögeler, Bibliothekar der k. k. Universität zu Innsbruck, legt Nachdruck auf den Schnitt der Bücher von grüner (kupferhaltiger) Farbe, welcher etwa das Kupfer liefern konnte, da die Dendritengruppe dem Rande nahe liegen.

Hermann v. Mayer in Frankfurt beobachtete das Vorkommen von Dendriten auf Papier schon vor mehreren Jahren (1858) und zwar nicht auf dem Papier sehr alter, mit Metallbeschlägen gebundener Bücher, sondern auf dem Ries entnommenen Bogen guten Schreibpapiers das kaum ein Jahr alt war. Sie waren denen ähnlich, die wir auf Versteinerungen antreffen, wo sie als (trügerisches) Zeichen der Fornilität gelten. (*A. a. O. LI. Bd. 4 u. 5 H. Jahrg. 1865. April u. Mai. I. Abth. S. 485—490.*)

H. Ludwig.

Ueber die spontane Zersetzung der Schiessbaumwolle;

von S. de Luca.

Die Schiessbaumwolle wird in vor dem Zutritte des Lichtes geschützten Behältern nicht gegen Zersetzung geschützt, wenn Luft hinzutreten kann, doch wird die spontane Zersetzung durch zutretendes Licht sehr befördert.

Die spontane Zersetzung derselben zeigt vier deutlich unterscheidbare Stadien: 1) sie zieht sich zusammen, ohne Form und Textur zu verändern, nimmt aber ein zehnfach kleineres Volumen als vor der Zersetzung ein; 2) einige Tage später beginnt sie zu erweichen und verwandelt sich in eine klebrige, gummiartige, an

roch nach salpetriger Säure. Die bisher erhaltene faserige Structur begann nach 4 Monaten sich zu verändern, die Wolle drückte sich mehr zusammen und nahm schliesslich die Form eines Pilzes an, der auf seiner Oberfläche mit einer gummiartigen Substanz bedeckt war. Der Kork war unterdessen völlig gelb geworden und zerfiel bereits in einzelne Stücke. Nach Erneuerung desselben hörte im sechsten Monat die Entwickelung der sauren Dämpfe etwas auf, die frei werdenden Gase blieben in der Masse eingeschlossen, die sich mehr und mehr aufblähte und ein schwammartiges Ansehen annahm. Nach einem Jahre schien die Zersetzung beendigt zu sein.

Zur Bereitung der Schiessbaumwolle war ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure verwendet worden. Vorher war die gereinigte Baumwolle mit Aether und Alkohol gewaschen worden.

Zuerst verlor diese Schiessbaumwolle Salpetersäure durch die Zersetzung und wurde zu Stickstoffbaumwolle, wie aus Folgendem hervorgeht. Nach viermonatlichem Verbleiben in der Flasche war die Schiessbaumwolle noch eben so faserig wie im Anfang, aber sehr stark sauer. Wäscht man sie nun mit destillirtem Wasser ab, so ist in der Flüssigkeit keine Spur einer organischen Säure zu finden. Die rückständige Wolle explodirt nicht mehr, sie zerfliesst wie Salpetersäurebaumwolle und löst sie wie diese in Essigsäure und in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Die Zersetzung schreitet aber weiter fort. Nach 6 Monaten entsteht eine gummiartige zusammenhängende in Wasser nur theilweise lösliche Flüssigkeit. Das Ungelöste ist Xyloidin, das gelöste Zuckersäure.

Die Salpetersäurebaumwolle hat sich also durch Wasseraufnahme in Xyloidin und dann in Zuckersäure verwandelt, wobei sich Stickoxyd bildet, welches, in der Masse eingeschlossen, ihr das schwammige Ansehen verleiht.

Abermals etwas später findet sich Glykose und Oxalsäure darin, die durch absoluten Alkohol von einander zu trennen sind. Aus 30 Grm. Schiessbaumwolle wurden 3,5 Grm. vollkommen krystallisirten Zuckers erhalten. Die Reihenfolge obiger Veränderungen ist dieselbe wie wir sie bei der Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose gefunden haben, nur mit dem Unterschiede, dass im ersteren Fall Glykose auftritt. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass 2 Aeq. Salpetersäure

des Xyloidins durch 2 Aeq. Wasser ersetzt werden, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C^{12}H^{10}Q^{10}, 2\,NO^5 + 8\,HO = C^{12}H^{10}O^{10}, 2\,HO + 2\,NO^5 + 6\,HO.$$

Im diffusen Tageslichte gehen die Umwandlungen ebenfalls, aber mit grösserer Geschwindigkeit vor sich, nach 4 Monaten ist die Zersetzung vollkommen vor sich gegangen. Im directen Sonnenlichte gehen ganz andere Veränderungen mit der Schiessbaumwolle vor. Die Masse wird dunkelgelb, wird vollständig in Wasser löslich und mit Kali in der Wärme behandelt, giebt die Lösung Ammoniak aus. Es verwandelt sich in diesem Falle ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak, welches sich mit der noch unzersetzten Schiessbaumwolle zu einer neuen Substanz verbindet, die sich auch noch bei einer Temperatur von 100° bildet, und auf die Blondeau bei Beschreibung der Wirkung der Wärme auf Schiessbaumwolle weiter sich aussprechen wird. (*Compt. rend. T. 60. — Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 94. 5.*) *B.*

Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Schiessbaumwolle.

Schiessbaumwolle von der Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^5)^3$ absorbirt Ammoniakgas und bildet damit eine constante, an der Luft unveränderliche Verbindung von der Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3(H^2N)^3$. Diese ist als ein Triamid zu betrachten und ihre Entstehung erklärt sich durch die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^5)^3 + 3\,H^3N = C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3(H^2N)^3 + 3\,HO$. Blondeau giebt ihm den Namen Nitrocellulose-Triamid. Hieraus wurde durch Behandlung mit Kalilauge das Nitrocellulose-Kalium-Triamid, $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3, K^3, H^3\}N^3$, und aus diesem mittelst eines löslichen Bleisalzes Nitrocellulose-Kalium-Blei-Triamid, $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3, K^3, Pb^3\}N^3$ dargestellt.

Mit Ammoniak gesättigte Schiessbaumwolle kann noch Schwefelwasserstoff aufnehmen und giebt damit eine neue Verbindung $C^{12}H^{10}O^{10}, (NO^3)^3H^6N^3S^3$ Nitrocellulose-Triamid-Sulphür, deren Entstehung durch die Gleichung $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3(H^2N)^3 + 3\,HS = C^{12}H^{10}O^{10}(NO^3)^3(H^2N)^3S^3 + 3\,HO$ dargestellt wird. (*Compt. rend. 1864. — Chem. Centrbl. 1865. 3.*) *B.*

Conservirung des Holzes durch Kupfer- und Eisenvitriol.

Payen hat durch General Morin Holz von einem sehr gut conservirten Rade erhalten, das in einer portugiesischen Kupfermine zum Schöpfen der Grubenwässer benutzt wurde und dessen Construction auf ein Alter von mehr als 1400 Jahren zurückweist. (*Compt. rend. T. 58.*)

Späne dieses Holzes waren braun gefärbt und verloren bei 100° 0,1426 Wasser, was der hygroskopischen Feuchtigkeit von normalem Holz entspricht. Sie gaben 8,83 Proc. Asche, die 2,581 Eisenoxyd und 0,33 Kupferoxyd enthielt. Diese letztere Zahl entspricht 1,0368 krystallinischem Kupfervitriol; da nun die scheinbare Dichte des getrockneten Holzes = 0,406 war, so enthielt demnach ein Cubikmeter 406.1,0368 = 4,109 Kilo Kupfervitriol, d. i. fast genau die Menge 5 — 6 Kilo, wie sie sich als nützlich während 15 Jahren bei Imprägnation von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen herausgestellt hat. Die in dem getrockneten Holze ferner enthaltenen 2,581 Eisenoxyd machen für 1 Cubikmeter 12,701 Kilo dieses Oxyds, welches offenbar mit zu dieser auffallenden Conservirung beigetragen hat.

Die äusserste Schicht gab nach dem Trocknen und Verbrennen 21,7 Proc. einer rothbraunen Asche, die 10,4 Eisenoxyd und 0,6 Kupferoxyd enthielt.

Die ausserordentlich lange Conservirung ist gewiss auch dem Umstande mit zuzuschreiben, dass das Holz fortwährend der Einwirkung dieser Salze oder der Feuchtigkeit ausgesetzt war; jedenfalls würde es beim Liegen an der Luft nicht so lange conservirt geblieben sein.

Payen erinnert dabei an ähnliche Beobachtungen in anderen Bergwerken. So schreibt schon Pallas 1719. dass man das Holz in den Erzgruben dadurch conservirt, dass man es mit Eisenvitriol tränkt und dann durch Eintauchen in Kalkwasser den Vitriol zersetzt. Das Holzwerk in den Salzbergwerken zu Hallein bei Salzburg zeigt gleichfalls eine solche ausserordentliche Dauerhaftigkeit, es mag wohl schon vor Anfang unserer christlichen Zeitrechnung in den dortigen Gängen eingesetzt worden sein. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 95. 2 u. 3.*)

B.

Einfaches Mittel, um Holzstoff im Druckpapier zu erkennen; von S. Schapringer.

Leicht, einfach und sicher ist zu diesem Zweck die Probe mit schwefelsaurem Anilin und zwar zeigt sich die Reaction nicht nur bei Fichtenholz, sondern auch bei Weissbuche, Pappel, Linde, Weissbirke, Erle und Ahorn, welche sämmtlich zu Versuchen verwandt wurden. Selbst der holzige Theil des Hanf- und Flachsstengels und im geringen Masse das Roggenstroh und die Kokosfaser werden dadurch gelb gefärbt, nicht aber die reine, wenn auch ungebleichte Hanf-, Flachs- und Baumwollfaser. Der gelbfärbende Stoff wird weder durch Wasser, noch durch heisse verdünnte Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien entfernt und ist hierzu eine energische oder eine sehr lange dauernde Einwirkung von oxydirenden Agentien erforderlich, bei welcher auch die Pflanzenfaser selbst angegriffen und zerstört wird. Nur bei Papieren, welche aus sogenanntem Werg fabricirt sind, kann ein Irrthum statt finden, doch werden hieraus gefertigte Sachen, wie Stricke, Bindfaden, selten zu Druckpapier verarbeitet.

Zur Probe sind an Geräthschaften erforderlich ein Spirituslämpchen und einige Proberöhren; an Reagentien käufliches Anilin (sog. Anilinöl) und verdünnte Schwefelsäure, 1 Säure auf 5 Wasser. Man giebt zwei Tropfen Anilin in die Epouvrette, hierauf einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, giesst etwas Wasser hinzu und erwärmt die Flüssigkeit auf der Lampe. In die harte Lösung lässt man ein Schnitzel des zu untersuchenden Papieres fallen, und dasselbe wird bei Gegenwart von Holzstoff mehr oder weniger intensiv citronengelb gefärbt erscheinen. Durch eine Loupe kann man sehr gut sehen, wie die gelben Holzparthien mehr oder weniger zerstreut in der weissen oder nur sehr wenig gefärbten Grundmasse von Baumwolle und anderen Fasern vertheilt sind.

(*Wochenschr. des niederösterr. Gewerbever. 1865. No. 15. — Dingl. Journ. Bd. 167. Hft. 2. S. 166.*) *Bkb.*

IV. Literatur und Kritik.

Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharmacie und verwandten Wissenschaften in allen Ländern im Jahre 1864. Redigirt von Prof. Dr Scherer, Prof. Dr. Virchow und Dr. Eisenmann. Verfasst von Dr. Eisenmann in Würzburg, Dr. Eulenburg in Berlin, Prof. Dr. Fick in Zürich, Prof. Dr. Husemann in Göttingen, Prof. Dr. Löschner in Prag, Prof. Dr. Scherer in Würzburg und Prof. Dr. Wiggers in Göttingen. Neue Folge. 14. Jahrgang. II. Abtheilung. Würzburg, Druck und Verlag der Stahel'schen Buch- und Kunsthandlung.

Das Werk enthält:

I. Bericht über die Leistungen in der physiologischen Physik, von Adolf Fick in Zürich.

1. Allgemeine Physik. 2. Mechanik. 3. Optik. 4. Wärmelehre. 5. Elektricitätslehre.

II. Bericht über die Leistungen in der physiologischen Chemie (unter Mitwirkung des Dr. Medicus) von Prof. Dr. Scherer in Würzburg.

Allgemeine Literatur. Oxydation, Gährung, Verwesung, Luft. Nahrungsmittel und die darin vorkommenden chemischen Stoffe. Ueber Verdauung und die dabei betheiligten Flüssigkeiten. Bestandtheile der Gewebe und Organe.

Ueber Harn. Friedländer hat die bekannte Frage über den Zuckergehalt des normalen Harns einer neuen Prüfung unterworfen. Der Umstand, dass die Böttger'sche Probe, auch bei positivem Resultate der übrigen Methoden zum Zuckernachweise, stets negativ ausfiel, im Zusammenhalt mit der Thatsache, dass auch andere Stoffe als Zucker dieselben Proben liefern und im Harne anwesend sind, liessen Friedländer zweifeln, ob die reducirende Substanz im Harn wirklich Zucker oder ein anderer Körper sei. Auch die Gährungsprobe verwirft Friedländer als ungenügend. Ebenso bezweifelt er die von Tuchen angegebene Reindarstellung des Harnzuckers mittelst Alkohol und Kali, gestützt auf Umstände in Tuchen's eigenen Versuchen.

Friedländer bestand deshalb nicht auf Reindarstellung des Zuckers oder fraglichen Stoffes, sondern suchte ihn gegenüber den schon bekannten Harnbestandtheilen und dem Zucker durch bestimmte Reactionen zu charakterisiren. Um Zucker nachzuwei-

sen, müssen alle bekannten Proben (Trommer, Böttger, Heller) zusammentreffen. Aber selbst dieses ist stricte noch nicht beweisend für wirklichen Zucker, während das Ausbleiben einer einzigen beweist, dass die Substanz kein Zucker ist.

Friedländer untersuchte die normalen und abnormen Harnbestandtheile auf ihr Verhalten gegen die Trommer'sche (T. Pr.), Heller'sche (H. Pr.), Böttger'sche (B. Pr.) und Fehlingsche (F. Pr.) Probe. Als normale Harnbestandtheile wurden angenommen: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatinin, Xanthin, Hypoxanthin, Fette (durch Aether erhalten), Pigment mit Schleim (durch Dialyse erhalten), Destillate des Harns. Ferner wurden in Betracht gezogen: Leucin, Tyrosin, Kreatin, Guanin, Milchsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Glycerin, Aldehyd.

Von diesen besassen Lösungsvermögen für Kupferoxydhydrat: Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Milchsäure, Glycerin. Von diesen reduciren Oxyd zu Oxydul alle; nur Milchsäure schied ein Gemenge von Oxydoxydul aus und Kreatin und Kreatinin hielten Cu^2O in Lösung.

Bräunung durch Erhitzen mit Natronlauge bewirkte Aldehyd, das Wismuthoxyd roducirte keiner von allen diesen Stoffen.

Xanthin und Hypoxanthin waren negativ gegen alle Proben.

Friedländer weist nach, dass vor allen Methoden zur Darstellung von Zucker aus Harn keine geeignet sei, Spuren desselben anzugeben; weder die Ausfällung mit Kali und Alhohol, noch die mit Bleiacetat und Ammoniak geben genaue Fällungsresultate, und er schliesst weiter: Da nie die Böttger'sche Probe eintrat, so ist der Stoff kein Zucker, denn reiner Zucker giebt stets die Böttger'sche Probe.

Aus einer Bemerkung Huppert's über die Titrirung der Harnsäure mit Jod, wonach ein Jod bindender Körper im Harn enthalten und möglicher Weise identisch sei mit dem das Kupferoxyd reducirenden, aufmerksam gemacht, versuchte Friedländer das Jod als Differentialreagens zu benutzen und er fand:

Dass Zucker von alkoholischer Jodlösung nicht verändert werde, wohl aber durch eine Lösung von Jod in Jodkalium; in letzterem Falle wird er in eine Substanz verwandelt, die noch grösseres Reactionsvermögen für CuO besitzt als reiner Zucker, dagegen Wismuthoxyd nicht schwärzt, und geht endlich in einen Stoff über, der keine Reductionseigenschaften mehr besitzt.

Milchzucker wird durch Jodkalium-Jodlösung nicht zersetzt, wohl aber Krümelzucker. Statt Jod angewandtes Chlor gab als Resultat: weder Krümel- noch Milchzucker werden in kalter, neutraler oder saurer Lösung zerstört.

Wendet man alle diese Sätze auf den Körper im Harne an, so ergiebt sich, dass er sicher kein Zucker ist, wenn er durch Chlor zerstörbar, aber unzerstörbar ist durch Jodkalium-Jodlösung. In den entgegengesetzten Fällen kann die Substanz Zucker sein.

Auf seine Versuche gestützt, behauptet nun Friedländer, dass im normalen Harne Zucker nicht vorhanden ist.

Um den Zucker aus dem Harne zu isoliren, benutzte Friedländer das Verhalten zu Chlor, welches den Zucker nicht zerstört, wohl aber die übrigen organischen Bestandtheile.

Es wurden mit Chlor behandelt: 14 Mal normaler Harn von 6 gesunden Personen und 17 Mal Harn von 16 verschiedenen Kranken. Der Harn verhielt sich dabei so: er wird fast entfärbt, setzt einen amorphen weissgelben Niederschlag ab (bei einigen Harnen

Thonerde	0,0018	Gran
Kieselerde	0,1536	„
Organische Stoffe	0,0783	„
Summe	15,3442	Gran
Kohlensäure	10,202	„
oder freie u. halbgebundene Kohlensäure	8,693	„

Diese Quelle wird vorzüglich als Unterstützungsmittel der Kur in Carlsbad bei chronischen Reizzuständen der Schleimhaut des Respirations- und Digestions-Apparates, dann bei einer grossen Anzahl von Neurosen, so wie bei Hyperästhesie der kurbrauchenden Individuen von wesentlichem Vortheil sein und nähert sich in dieser Beziehung den Quellen von Ems, übertrifft dagegen, was die stetige Temperatur von 21° R. anlangt, die Quellen von Gleichenberg.

Löschner reihet hieran die Analyse der noch wenig bekannten Hochberger Quelle, die einen neuen Beleg dafür liefert, dass sämmtliche Carlsbader Quellen einem und demselben Heerde entspringen; sie hat bei + 30° R. Temperatur ein spec. Gewicht von 1,00491; ihre übrigen physikalischen Eigenschaften sind die der andern Carlsbader Thermen. Nach Göttl sind in 1 Pfunde = 7680 Gran folgende Bestandtheile enthalten:

Schwefelsaures Kali	9,523	Gran
„ Natron	14,269	„
Kohlensaures Natron	8,931	„
Chlornatrium	8,163	„
Kohlens. Kalk	2,547	„
„ Magnesia	0,352	„
„ Eisenoxydul	0,002	„
Thonerde	0,254	„
Kieselerde	0,552	„
Summe	44,593	Gran
Kohlensäure	18,296	„
Abdampfrückstand	44,079	„

II. Specieller Theil.

1. Alkalische, alkalisch-salinische und alkalisch-salinisch-muriatische Quellen.

Die Constantinsquelle zu Gleichenberg entspringt einer Trachytspalte am Fusse des Sulzkegels mit einer Temperatur von 16,4° C. und einem spec. Gewichte = 1,00572. Ihr Wasser perlt lebhaft und besitzt den angenehm salzigen Geschmack eines starken Natronsäuerlings. Nach Gottlieb sind in 1 Civilpfunde = 7680 Gran enthalten:

Einfach-kohlens.	Kali	0,4302	Gran
„	Natron	19,2911	„
„	Lithion	0,0377	„
Schwefelsaures	Natron	0,6106	„
Phosphorsaures	Natron	0,0130	„
Chlornatrium		14,2161	„
Einfach-kohlens.	Baryt	0,0010	„
„	Kalk	2,7211	„
„	Bittererde	3,6414	„
„	Eisenoxydul	0,0263	„
„	Manganoxydul	0,0048	„

Neutral phosphors. Thonerde...	0,0060	Gran
Kieselsäure.....	0,4870	„
Summe der fixen Bestandtheile	41,4862	Gran
Die zur Bildung der doppelt-kohlensauren Salze nöthige Kohlensäure beträgt.....	11,2850	„
Die freie absorbirte Kohlensäure.....	17,4050	„
Summe aller wägbaren Bestandtheile	70,1762	Gran.

Die Klausner-Quelle (Klausner Stahlwasser) entspringt bei Gleichenberg in der sog. Klause, einem engen, waldigen Thale, 240 Fuss über der von Gleichenburg nach Feldbach führenden Strasse. Gottlieb fand bei einer Luftwärme von 22° C. die Temperatur des in ein grösseres Glasgefäss gefüllten Wassers auf 10,5° C.; dieses perlt nur schwach, ist ungemein klar und zeigt einen eigenthümlichen, eisenhaft schrumpfenden, aber nicht unangenehmen Geschmack von kohlensaurem Eisenoxydul und Kieselsäure.

In 1 Civilpfunde sind enthalten:

Schwefelsaures Kali.....	0,0533	Gran
„ Natron.....	0,0844	„
Phosphorsaures Natron.....	0,0113	„
Einfach-kohlens. Natron.....	0,1124	„
Chlornatrium.....	0,0014	„
Einfach-kohlens. Eisenoxydul..	0,0797	„
„ Kalk.....	0,1811	„
„ Bittererde....	0,0454	„
Phosphorsaure Thonerde.....	0,0075	„
Kieselsäure.....	0,5474	„
Summe der festen Bestandtheile.....	1,1239	Gran
Zur Bildung der Bicarbonate nöthige Kohlensäure.....	0,3797	„
Freie absorbirte Kohlensäure.....	14,0923	„
Summe aller wägbaren Bestandtheile	15,5959	Gran.

Die festen Bestandtheile der Klausner-Quelle enthalten in 100 Theilen 8,21 Th. kohlensaures Eisenoxydul und die bedeutende Menge von 52,98 Th. Kieselsäure.

Das Wasser der neuen Felsen-Quelle in Ems quillt, wie Spengler berichtet, aus einer Bergspalte von etwa 8 Fuss über dem Boden hervor und rinnt perlend klar in den Felsen herunter, sammelt sich in einem kleinen gemauerten Bassin und läuft aus diesem frei in einen Abzugscanal ab. Nach Mohr war im Jahre 1861 die Temperatur = 32,4° R., jetzt ist sie 31° — 32° R. und in 7680 Gran finden sich an Bestandtheilen:

Kohlensaures Natron.....	10,1875	Gran
„ Kali.....	0,1827	„
Kochsalz.....	7,5125	„
Glaubersalz	0,5521	„
Kohlens. Kalk.....	1,1673	„
„ Magnesia.....	0,7265	„
„ Eisenoxydul.....	0,0389	„
Thonerde.....	0,0960	„
Kieselsäure.....	0,4531	„
Summe...	20,9166	Gran
Freie Kohlensäure.....	2,7541	„
Halbgebundene Kohlensäure....	9,5528	„
Zusammen...	33,2235	Gran.

In Betracht der Verhältnisse der neuen Quelle kam Ludwig zu dem Schlusse: dass die Emser Thermalquellen ihre Wärme nicht aus den Erdtiefen empfangen, sondern dass das von oben eindringende Wasser in einem bituminösen Schieferlager der Deconformation erhitzt wird.

Die in früheren Zeiten vielfach besuchte, aber seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts am Rheine überschwemmte und erst vor einigen Jahren wieder aufgefundene Rhenser Mineralquelle entspringt mit dumpfem Getöse armdick in einem aus Grauwacken und Thonschiefer bestehenden, durch das Rheinstrombett streichenden Felsenriffe; bei mitterem Wasserstande ungefähr 15 Fuss tief unter dem Spiegel des Rheins; ihre Temperatur ist = 8,4° R. und in 10,000 Theilen oder 20 Pfd. Wasser fand Mohr an festen Bestandtheilen:

Kohlensaures Natron.....	7,102	Gran
Chlornatrium.....	12,657	„
Schwefelsaures Natron.....	9,585	„
Kohlensauren Kalk.....	3,400	„
Kohlensaure Bittererde....	2,646	„
Eisenoxyd.....	0,023	„
Kieselerde.....	0,160	„
Kali eine Spur	—	
Summe...	35,573	Gran.

Mit Kohlensäure ist das Wasser vollkommen gesättigt; nach seiner Zusammensetzung gehört das Wasser zu den besten alkalischen Quellen des Rheinlandes.

2. *Bitterwässer.*

Die Quellen von d'Allancourt sind Quellen mit vorherrschendem Gehalte von schwefelsaurer Magnesia, während jene von Miers als Glaubersalzquellen sich darstellen.

3. *Alkalisch-salinisch erdige Quellen. Alkalisch-salinische und alkalisch-erdige Eisenwässer.*

Löschner theilt die Analyse der Franzensbader Loimanns-Quelle von Rochleder und jene der Cartellieri-Quelle von Göttl mit. Die erstere enthält in 1 Pfunde = 7680 Gran:

Schwefelsaures Natron...	16,46669	Gran
Chlornatrium.....	6,12019	„
Saures kohlens. Natron...	5,22639	„
Kohlens. Kalk.....	1,42848	„
„ Bittererde.....	0,68667	„
„ Eisenoxydul....	0,41119	„
Kieselerde.....	0,42509	„
Summe der festen Bestandtheile...	30,76470	Gran.

Ausserdem sind darin enthalten: phosphorsaure Thonerde, Lithion und organische Substanz in geringen Theilen.

Die Cartelliere-Quelle enthält in 1 Pfunde = 7680 Gran:

Schwefelsaures Kali.....	0,8743	Gran
„ Natron....	10,9094	„
Chlornatrium.....	4,4590	„
Kohlens. Natron.....	2,8508	„
„ Kalk.....	0,4155	„

Kohlens. Magnesia	0,2219	Gran
„ Eisenoxydul	0,1766	„
Thonerde	0,1306	„
Kieselerde	0,3080	„
Organische Substanz	0,0768	„
Summe der festen Bestandtheile	20,4229	Gran
Kohlensäure	17,3353	„

Imnau, schön und günstig in einem Wiesenthale der Eyach im ehemaligen Fürstenthum Hohenzollern-Sigmaringen gelegen, besitzt 6 Quellen, welche ihrem Gehalt und ihrer Heilkraft nach an Spaa, Schwalbach und Pyrmont anreihen; ferner eine Molkenanstalt, Kiefernadel- und Harzdampfbäder. Neben den früheren Analysen der Quellen von Siegwart (1831) und jener der Fürstenquelle von Gmelin veröffentlicht Egler auch die neueste chemische Untersuchung der Fürsten- und Kaspars-Quelle von Strecker (1864); es enthält:

Bei 15° C. ein spec. Gewicht =	die Fürstenquelle 1,0026		die Kasparsquelle 1,0023	
	10,000 Theile	16 Unzen = 6780 Gran	10,000 Th. Wasser	1 Pfd. = 7680 Gran
Zweifach-kohlens. Kalk	14,730	11,313	14,546	11,171
„ Magnesia	4,137	3,177	2,221	1,705
„ Eisenoxydul	0,052	0,040	0,525	0,403
„ Manganoxydul	0,100	0,077	0,322	0,247
Schwefels. Kalk	—	—	0,173	0,133
„ Magnesia	—	—	0,215	0,165
„ Kali	0,888	0,682	0,144	1,110
„ Natron	—	—	0,385	0,296
Chlormagnesium	0,484	0,372	—	—
Chlornatrium	0,829	0,636	0,202	0,155
Chlorkalium	0,550	0,422	—	—
Kieselsäure	0,073	0,056	0,116	0,089
Organische Substanz	1,450	1,114	0,715	0,549
Freie Kohlensäure	22,878	17,571	19,460	14,945
Summe	46,171	35,460	39,024	29,968

Die Kasparsquelle, wohl die älteste und nach dieser neuesten Analyse auch die wichtigste der Imnauer Quellen, ausgezeichnet durch ihren Gehalt an Kohlensäure und reich an kohlensaurem Eisenoxydul, übertrifft an kohlensaurem Manganoxydul, welches in allen vorzüglichen Stahlwässern nie fehlt, sowohl die Rippoldsauer als auch die Schwalbacher Quellen und zeigt einen Vorzug vor andern Stahlsäuerlingen durch ihren geringen Gehalt an schwefelsaurem Kalk.

4. Alkalisch-muriatische Wässer. Soolquellen. Jodquellen und die See.

Nauheim besitzt gegenwärtig 5 Soolquellen, welche zum Theil zu Bädern, zum Theil zu Trinkkuren verwendet werden. Ueber die physiologischen Wirkungen der Nauheimer Trinkquellen spricht sich Beneke nach seinen schon früher angestellten Untersuchungen in Betreff einer sehr grossen Steigerung des Harnstoffgehalts des Harnes beim Genusse des Wassers sehr günstig aus.

cotin und der Meconsäure die ferneren Schlüsse zu ziehen. Im Sommer vorigen Jahres hatte ich eine gerichtlich chemische Untersuchung, wo eine Mutter angeschuldigt war ihr Kind durch eine Abkochung von Mohnköpfen getödtet zu haben und somit Veranlassung Rose's Arbeit zu benutzen, dies führt mich auf den hier eingeschlagenen Seitenweg.

Der Verfasser macht unter *„Corrigenda"* darauf aufmerksam, dass in mehreren Exemplaren auf Taf. VIII. die beiden Bilder *Strychn. acet.* falsch aufgeklebt seien, was durch Betrachtung mit einer Loupe sich leicht ergäbe. Wenn auch nicht von Bedeutung möchte ich hier anreihen, dass auf Tafel II. die Bezeichnung nicht *Hydrarg. bichloric.*, sondern *H. bischlorat.* heissen muss. Worüber man gern spricht, sagt man leicht zu viel, ich schliesse deshalb mit dem Wunsche, dass es von Vielen gelesen werden möge.

Dr. Schlienkamp.

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten. 1866. No. 2.

Annalen der Landwirthschaft in den k. preuss. Staaten. 47. u. 48. Bd. Berlin, Wigandt u. Hempel. 5 ℛ.

— der Chemie u. Pharmacie v. Wöhler, J. v. Liebig u. H. Kopp. 4. Suppl.-Bd. 2. Heft. gr. 8. Leipzig, Winter. $^2/_3$ ℛ.

Archiv für Naturgeschichte v. W. F. Erichson. 32. Jahrg. 1866. 2 Bde. in 3 Hftn. gr. 8. Berlin, Nicolai's Verl. 8 ℛ.

Apotheker-Zeitung für Mitteldeutschland. Correspondenzbl. für Apotheker, Droguisten u. Chemiker v. Dr. Hoppe. $^1/_4$jährl. $^1/_3$ ℛ.

Bibliotheca historico-naturalis, physico-chemica et mathematica. v. E. v. Zuchold. Jahrg. 1865. 1. Heft. Juli—Decbr. 9 ngr.

Blum, J. Reinh., die Mineralien in den Krystallformen geordnet. Ein Leitfaden zum Bestimmen ders. vermittelst ihrer krystallogr. Eigenschaften. gr. 8. 32 S. Leipzig, C. F. Winter. $^1/_3$ ℛ.

Bruhns, Prof. Dr. C., Resultate aus den meteorolog. Beobachtungen, angestellt an mehreren Orten des Königr. Sachsen in den Jahren 1828—1863 an der 22. k. sächs. Station. Mit den monatl. Zusammenstellungen im statist. Büreau des Minist. des Innern. 1. Jahrg. gr. 4. Leipzig, Günther. $2^1/_3$ ℛ.

Crüger, Dr. F. E. J., Grundzüge der Physik in Rücksicht auf Chemie. 10. Aufl. Mit 170 in den Text gedr. Holzschn. gr. 8. 146 S. Erfurt, Körner's Verl. 16 ngr.

Encyklopädie, allgem., der Physik, von G. Karsten. 17. Lief. Lex.-8. Leipzig, Voss. $2^2/_3$ ℛ.

Flora von Deutschland, v. Prof. Dr. F. L. v. Schlechtendal. 20. Bd. 9. u. 10. Lief. Mit 20 col. Taf. 8. 40 S. Jena, Mauke. à $^1/_3$ ℛ.

Fresenius, Geh. Hofr. Prof. Dr. R., Anleitung zur qualitat. chem. Analyse. 12. Aufl. gr. 8. 452 S. mit 1 Taf. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. $2^1/_2$ ℛ.

— Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle, so wie des zu Bädern benutzten Satzer Badeschlammes. gr. 8. 44 S. Wiesbaden, Kreidel. 8 ngr.

Fuchs, Jos., Catalog der Hölzer-Sammlung des allgem. österreich. Apoth.-Ver. Lex.-8. 61 S. Wien, Tendler & Comp. 8 *ngr.*

Hallier, Prof. Ernst, die pflanzlichen Parasiten des menschlichen Körpers. Mit 4 Kpftaf. (wovon 3 col. in gr. 8. u. gr. 4. (116 S.) Leipzig, Engelmann. 1 ℛ 6 *ngr.*

Handverkauf-Taxe für Apotheker. 4. Aufl. gr. 8. (128 S.) Berlin, Gärtner. 1/2 ℛ.

Hager, Dr. Herm., das Mikroskop u. seine Anwendung. Leitfaden bei mikroskop. Untersuchungen für Beamte der Sanitätspolizei. 2. Aufl. Berlin, Springer's Verl. 2/3 ℛ.

Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der Chemie. 2. Bd. Anorgan. Chemie v. Prof. Dr. Otto. 4. Aufl. 1. Abth. 7. u. 8. Lief. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à Lief. 1/2 ℛ.

Heschel, Prof. Dr. Rich., über Trichinen, Trichinenkrankheit u. die Schutzmassregeln. Mit 1 lith. Taf. gr. 8. Leuschner & Lubowsky. 6 *ngr.*

Kirchhoff, G., Untersuchungen über das Sonnenspectrum u. das Spectrum der chem. Elemente. 1. Th. Berlin, Dümmler's Verl. col. 1 1/3 ℛ.

Krause, Prof. Dr. W., die sogenannten Geheimmittel. gr. 8. (17 S.) Göttingen. 1/6 ℛ.

Kenngott, Prof. Dr. A., die Minerale der Schweiz nach ihren Eigenschaften und Fundorten. Mit 87 eingedr. Holzschn. 8. (460 S.) Leipzig, Engelmann. 1 3/4 ℛ.

Küchenmeister, Med.-Rath Dr. Fr., mikroskopische Fleischschau. 2. Heft. gr. 8. (S. 49—148.) Dresden, Burdach. 1/2 ℛ.

Leitfaden der unorgan. Chemie. 1. u. 2. Th. 4. Münster, Theising. 23 *ngr.*

Lawes, J. B. u. Dr. J. H. Gilbert, Bericht über die Versuche mit dem Anbau von Weizen 20 auf einander folgende Jahre hindurch auf demselben Lande. A. d. Engl. v. J. v. Holtzendorff. gr. 8. 116 S. mit 1 col. Taf. Leipzig, G. Wigand. 2/3 ℛ.

Liebig, Just. v., Suppe für Säuglinge. Mit Nachträgen in Beziehung auf ihre Bereitung und Anwendung. 2. Aufl. 8. (35 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1/6 ℛ.

Liste der in der deutschen Flora enth. Gefässpflanzen, zunächst nach Koch's *Synopsis florae germ. et helvet.* zusammengestellt. 12. (161 S.) München, Grubert. 16 *ngr.*

Mémoires de l'academie imperiale des sciences de St. Petersbourg. VII. Sér. Tom. IX. No. 3—7 et Tom. X. No. 1. Imp.-4. Leipzig, Voss. 7 ℛ 9 *ngr.*

Müller, Dr. Joh., Auflösungen und Aufgaben der Grundrisse der Physik u. Meteorologie. 2. Aufl. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1/2 ℛ.

— Grundriss der Physik u. Meteorologie. 9. Aufl. mit 574 in den Text gedr. Holzschn. u. 1 color. Spectraltafel. gr. 8. (645 S.) Ebendas. 2 ℛ.

Nachtmann, Jos., der Blutegelsumpf im Zimmer. (4 S.) Wien, Gerold & Sohn. 1 1/2 *ngr.*

Neubert, Dr. W., Betrachtungen der Pflanzen u. ihrer einzelnen Theile. Mit 10 lith. Taf. 8. (58 S.) Stuttgart, G. Weise. 1/3 ℛ.

Personal, das Medicinal- u. veterinärärztliche, u. die dafür bestehenden Lehr- und Bildungsanstalten im Königr. Sachsen am 1. Jan. 1866. gr. 8. (122 S.) Dresden, Kuntze. 12 *ngr.*

sehr kleiner Menge vorhanden, so genügt es zur Fällung desselben, der Bittersalzlösung etwas Kalkhydrat zuzusetzen und unter Umrühren zu digeriren, bis alles Eisenoxyd gefällt ist. Hat sich auch ein Gehalt der Salzlösung an Bleioxyd gefunden, der bei einiger Aufmerksamkeit glücklicher Weise ganz vermieden werden kann, so setzt man zweckmässig unter Umrühren und Digeriren bis zur völligen Ausscheidung des Schwefelbleies in kleinen Mengen einfach Schwefelcalcium zu (durch Glühen von Gyps mit Kohlenpulver zu erhalten).

Die Lauge bringt man hierauf in Fässer, die mit mehren seitlichen Oeffnungen zum Ablassen der Flüssigkeit versehen sind, und verdünnt sie nun noch so weit, dass ein starkes Auskrystallisiren des Bittersalzes an den Wänden der Fässer nicht mehr statt finden kann, jedoch eine möglichst gesättigte Lösung erzielt wird. Man findet das richtige Verhältniss der Verdünnung bald heraus.

Vortheilhaft ist es daher, nur in nicht zu kühlen Localen und überhaupt nur in der wärmeren Jahreszeit die Bittersalzbereitung vorzunehmen, wenn man nicht ein passendes künstlich erwärmtes Local besitzt. Nach mehrtägiger Ruhe zieht man die in den Fässern befindliche obere, ganz klar gewordene Lauge ab, seihet durch Leinwand und siedet dieselbe darauf in dem kupfernen Kessel ein. Das Filtriren muss gänzlich ausgeschlossen bleiben. Eine so gesättigte Lauge enthält bei einem spec. Gew. von 1,26 bis 1,27 und einer Temperatur von + 17,5° C. ca. 11 Proc. wasserfreie schwefelsaure Magnesia und ca. 22 Proc. kryst. Bittersalz = $MgO, SO^3 - 7\,HO$ (Gerlach). Es empfiehlt sich kaum, falls die richtige Verdünnung statt gefunden und nicht eine starke Krystallrinde sich an den Wänden der Fässer abgeschieden hat, den Rückstand in den Fässern nochmals mit heissem Wasser anzurühren und auszulaugen und wie vorher zu verfahren.

Der Satz besteht aus etwas überschüssigem Magnesit, Gyps, Aetzkalk, CaO, CO^2, ziemlich viel Sand und Thon und ist, wenn man Schwefelcalcium zusetzen musste, von den Schwefelmetallen grau oder schwarz gefärbt.

Man siedet jetzt die gesammelten Laugen ein, wozu sich wegen des etwas hohen Siedepunctes — anfänglich $+ 101^0$ C. — namentlich Steinkohlen- und Coaksfeuerung eignet und ersetzt das Verdampfte durch Nachgiessen neuer Portionen. Sobald der Siedepunct endlich auf $+ 104^0$ C. gestiegen ist, auch das Kochen längere Zeit noch fortgesetzt wurde und einige herausgenommene Tropfen sofort zu einer festen Salzmasse, die keine Mutterlauge nach dem Erkalten zeigt, erstarren, lässt man das Feuer abgehen und schöpft in einen ziemlich geräumigen, mehr flachen als hohen Holzbottich aus.

Man rührt, so lange die Lauge noch sehr heiss ist, im Tage hin und wieder einmal um, später, wenn die Ausscheidung des Bittersalzes beginnt, häufiger. Ist die Temperatur der überstehenden Lauge endlich der umgebenden Lufttemperatur gleich geworden, so ist die Hauptmenge des Bittersalzes ausgeschieden, weshalb man die Lauge von dem feinen Krystallbrei desselben abschöpft, um die Entstehung grösserer Krystalle zu verhüten.

Diese sehr gesättigte Mutterlauge kann man noch einmal einsieden, wobei es nicht zweckmässig ist, sie erst länger der Ruhe zu überlassen, die dann wieder resultirende Mutterlauge giebt man am besten weg, da das Bittersalz daraus nicht mehr genügend weiss ausfällt.

Den Krystallisationskübel stellt man zweckmässig durch Unterlagen hinten höher als vorn und schiebt nun den Krystallbrei auf die höher stehende Fläche des Bodens, damit der Rest an Mutterlauge noch ablaufen kann, was, so weit dies irgend zu erreichen ist, geschehen muss; — man hat dann nicht mehr nöthig, die Salzmasse erst noch zum Abtropfen in Zuckerhutformen zu geben, sondern kann sie alsbald auf Hürden in einen eigenen Trockenraum oder in Ermangelung dessen auf einen

Hausboden zum Trocknen stellen. Wenn man die Schicht nicht zu dick macht und zuweilen die Salzmasse wendet, geht im Sommer auch hier das Trocknen sehr rasch vor sich. Das Hauptaugenmerk hat man von Anbeginn der Arbeit darauf zu richten, dass aller Staub und Schmutz von den Laugen und auch von den Hürden abgehalten werde; deshalb ist die Aufstellung des Kübels in einem staubfreien Locale unerlässlich, ebenso ist derselbe in der Zwischenzeit stets mit einem Deckel bedeckt zu halten, auch muss das Salz beim Trocknen auf Böden immer bedeckt gehalten werden.

Das Struve'sche Bittersalz verdankt vor allem dieser Sorgfalt und der Anwendung besonderer Trockenräume seine blendend weisse Farbe.

Es ist zur Erzielung gleichförmiger Krystalle nicht zu umgehen, dass man das trockne Salz durch ein passendes Sieb schlägt, die zu groben Krystalle etwas contundirt, nochmals nachtrocknet und mit dem übrigen Bittersalz mengt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ein Bleigehalt des Salzes bei obigem Verfahren nicht aus dem bleiernen Kohlensäure-Entwickelungsgefässe hergeleitet werden darf; das Blei gelangt nur als schwefelsaures Bleioxyd, wie es scheint, aus der rohen Schwefelsäure mechanisch in das Entwickelungsgefäss, wenn man die letzte, oft trübe Portion SO^3 aus den länger in Ruhe gewesenen Ballons, die wohl immer bleihaltig ist, zur Beschickung verwendet, statt diese Säure für sich zu sammeln, und erst nach dem nochmaligen Absetzenlassen in einer durchsichtigen Flasche zu verwenden.

Jena, April 1866.

Ueber die Constitution einiger aus dem Oxalsäureäther entstehenden Verbindungen;

von

A. Geuther*).

Frankland**) hat vor einiger Zeit durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther und nachherigen Zusatz von Wasser die Aetherverbindung einer Säure erhalten, welche die Zusammensetzung der Leucinsäure besitzt. Er hat dieselbe auch Leucinsäure genannt, ohne jedoch die Identität beider Säuren nachgewiesen zu haben. Er hat dann weiter in Gemeinschaft mit Duppa gefunden***), dass die nämliche Verbindung entsteht, wenn man an Stelle des Zinkäthyls bei der Reaction ein Gemenge von Jodäthyl und amalgamirtem Zink anwendet, also so zu sagen das Zinkäthyl erst bei der Reaction entstehen lässt. Bei Anwendung von Jodmethyl und Oxalsäureäther erhielten sie den Aether einer von der vorigen um 2 CH^2 abweichenden Säure, die sie „Dimethoxalsäure" nannten. Wandten sie dagegen ein Gemisch von oxalsaurem Methyläther und Jodäthyl an, so entstand der Methyläther der zuerst erhaltenen Säure†), während dagegen bei der Anwendung von oxalsaurem Aethyläther und einem Gemisch von Jodäthyl und Jodmethyl die Aethylätherart einer Säure entstand, welche nur CH^2 weniger, als die sogen. Leucinsäure, und CH^2 mehr, als die Dimethoxalsäure enthielt: die „Aethomethoxalsäure" nämlich.

Dieselben beiden Chemiker haben nun in neuester Zeit die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die Aether dieser drei Säuren untersucht††) und dabei die Aether

*) Als Abdruck aus der Jen. Zeitschrift, II. 4. (1865) vom Hrn. Verfasser gütigst mitgetheilt. D. Red.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 126. p. 109.

***) Ebend. Bd. 133. p. 80.

†) Ebend. Bd. 135. p. 25.

††) Ebend. Bd. 136. p. 1.

kömmlinge der Crotonsäure aufzufassen wären, während dagegen die Dimethoxalsäure, das hiesse auch ein Abkömmlung der Milchsäure, bei gleicher Behandlung einen Abkömmling der Acrylsäure bildete? Es ist das der zweite dunkle Punct in dieser Betrachtungsweise.

Frankland und Duppa führen keinerlei Beweise an, dass die von ihnen „Aethylcrotonsäure", „Methylcrotonsäure" und „Methacrylsäure" genannten Säuren auch wirklich diese Säuren sind, denn damit, dass beim Erhitzen mit Kalihydrat die erstere Buttersäure und Essigsäure, die zweite Propionsäure und Essigsäure und die dritte Propionsäure und wie wahrscheinlich Ameisensäure liefert, ist kein Beweis geführt. Man weiss wohl, dass die Crotonsäure unter gleichen Umständen Essigsäure allein, die Acrylsäure dagegen Essigsäure und Ameisensäure liefert, man weiss aber noch nicht, wie sich die wirkliche Aethyl- oder Methylcrotonsäure, wie sich die wirkliche Methylacrylsäure dabei verhält. Die obigen Zersetzungsproducte stellen nur eine mögliche Art ihrer Zersetzung dar, eine andere z. B. könnte die sein, dass die wirkliche Aethylcrotonsäure nur Essigsäure (3 Mgte.), die wirkliche Methylcrotonsäure dagegen Essigsäure (2 Mgte.) und Ameisensäure (1 Mgt.), und die wirkliche Methylacrylsäure ebenso Essigsäure (1 Mgt.) und Ameisensäure (2 Mgte.) bildete. Dass die weiteren Speculationen von Frankland und Duppa, welche auf diesem noch so unsichern Fundamente fussen, mindestens ebenso unsicher sein müssen, leuchtet ein.

Eine, wie mir scheint, viel wahrscheinlichere Auffassungsweise der von Frankland und Duppa dargestellten Säuren und ihrer Abkömmlinge erhellt aus folgender Betrachtung. Man weiss durch die Versuche von Fr. Schulze*), dass die Oxalsäure durch einen Reductionsprocess in Glycolsäure verwandelt werden kann. Findet nun gleichzeitig ein äthylirender oder methyliren-

*) Chem. Centralblatt für 1862, p. 609 u. 753.

der Hergang statt, so lässt sich denken, dass dabei äthylirte oder methylirte Glycolsäuren entstehen können. Die Einwirkung des Zinkäthyls resp. des Jodäthyls und Zinks auf den Oxalsäureäther kann ohne Zweifel als ein solcher äthylirender Reductionsprocess aufgefasst und das daraus hervorgehende Product, der sog. Diäthoxalsäureäther (Leucinsäureäther), als der Aether einer Aethylglycolsäure und zwar als Diäthylglycolsäure-Aether betrachtet werden *).

Diäthoxalsäure	=	Diäthylglycolsäure
$C^6H^{12}O^6$	=	$C^2H^2(C^2H^5)^2O^6$

$$2\left[C^2\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\O^2H\\\overline{O^2}\\O^2H\end{cases}\right] = \begin{matrix}CH^2, CO^2\\CO^2, CO^2, H^2O^2\end{matrix}\Big\}H^2O^2 \quad \begin{matrix}(C^2H^4)^2\\(C^2H^4)^2\end{matrix}\Big\}H^2O^2$$

Die Dimethoxalsäure wird dann zu Dimethylglycolsäure ($C^4H^8O^6 = C^2H^2(CH^3)^2O^6$), die Aethomethoxalsäure zu Aethylmethylglycolsäure ($C^5H^{10}O^6 = C^2H^2(C^2H^5)(CH^3)O^6$). Nach dieser Auffassungsweise würde die Diäthoxalsäure nichts Anderes sein als die correspondirende Verbindung der von Fischer und mir **) dargestellten Diäthylglyoxylsäure (Aetherglyoxylsäure).

Welche Constitution aber bei dieser Auffassungsweise den durch Phosphorchlorür entstehenden Säuren zukommen müsse, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Die Einwirkung des Phosphorchlorürs beruht auf einer Entziehung von Wasser, und zwar gehen von 1 Mgt. Säure, bei Annahme der einfachen Formeln, 2 Mgte. Wasser fort. Dieses Wasser kann nur die Glycolsäuregruppe liefern und dabei nach folgender Gleichung:

$$C^2H^4O^6 - 2\,HO = C^2H^2O^4$$

in eine Säure übergehen, welche ihrer Zusammensetzung nach als das niedrigste Glied in der Oelsäurereihe betrachtet werden könnte. Die sog. Aethylcrotonsäure würde,

*) C = 12, O = 8, H = 1.

**) Jenaer Zeitschrift, Bd. I. p. 54.

im Sprachgebrauch der Radicaltheorie, die Diäthylsäure, die sog. Methylcrotonsäure die Aethylmethylsäure und die sog. Methacrylsäure die Dimethylsäure von eben dieser Säure sein.

Säure aus Glycolsäure $= C^2H^2\,O^4 = C^2\quad H^2\quad O^4$
Aethylcrotonsäure $= C^6H^{10}O^4 = C^2(C^2H^5)^2O^4$
Methylcrotonsäure $= C^5H^8\,O^4 = C^2(C^2H^5)(CH^3)O^4$
Methacrylsäure $= C^4H^6\,O^4 = C^2(CH^3)^2\,O^4$.

Nach der von mir angewandten Betrachtungsweise würde ihre Constitution durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

Säure aus Glycolsäure	Sog. Aethylcrotonsäure	Sog. Methylcrotonsäure	Sog. Methacrylsäure
$C^2O^2\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$	$\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^4\end{matrix}\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$	$\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\end{matrix}\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$	$\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\end{matrix}\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$

Die Zersetzungsproducte mit Kalihydrat würden auf folgende Weise entstehen. Die Gruppe C^2O^2 bildet unter Aufnahme von Wasserstoff CO^2 und CH^2, der letztere Kohlenwasserstoff tritt im Moment seines Entstehens mit dem einen C^2H^4 resp. CH^2 zusammen, C^3H^6 resp. C^2H^4 bildend, also die in der Buttersäure und Propionsäure enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen, welche nun mit dem CO^2 und dem Wasser eben diese Säure bilden, während das andere C^2H^4 resp. CH^2 durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure resp. Ameisensäure übergeht.

$$\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 4\,HO = C^3H^6, CO^2\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + C^2H^4O^4 + H^2$$

$$\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\\C^2H^4\end{matrix}\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 4\,HO = C^2H^4, CO^2\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + C^2H^4O^4 + H^2$$

$$\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\\C\ H^2\end{matrix}\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 4\,HO = C^2H^4, CO^2\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + CH^2O^4 + H^2.$$

Dabei wird mit Frankland und Duppa die Voraussetzung gemacht, dass die wirkliche Buttersäure und Propionsäure neben Essigsäure und Ameisensäure hier

auftreten (was aus der Analyse eines Silber- oder Barytsalzes noch nicht folgt), und nicht etwa mit diesen nur metamere Säuren, in welchen sich die Kohlenwasserstoffgruppen noch nicht zu einem einheitlichen Kohlenwasserstoff verschmolzen hätten.

Es mag vorläufig die Mittheilung dieser Ansicht genügen; Versuche, welche im Gange sind, werden bald darüber entscheiden.

Ueber die Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft oder andern Gasarten;

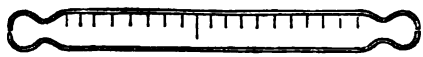
von

Dr. N. Gräger.

Ich habe bei dem nachstehenden Verfahren den speciellen Fall im Auge, dass es sich um die Prüfung der Kohlensäure bei ihrer Anwendung in der Mineralwasserfabrikation handle; denn ausserdem besitzen wir der Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure mehr als genügend. Bei der Mineralwasserfabrikation kommt es aber darauf an, sich jeden Augenblick und innerhalb der kürzesten Zeit über die Beschaffenheit der Kohlensäure Gewissheit verschaffen zu können, ohne dass, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, complicirte, leicht zerbrechliche und nur von geübter Hand zu tractirende Apparate nothwendig wären; Anforderungen, denen die gewöhnlichen Methoden und Apparate nicht entsprechen.

Man sollte meinen, bei der grossen Menge von Kohlensäure, die sich zu einer solchen Untersuchung darbietet, müsse es auch sehr leicht sein, dieselbe in einer solchen Weise zu fassen, dass dabei ein Verlust oder eine zufällige Vermischung mit atmosphärischer Luft nicht statt finde. Und doch bildet gerade dies den schwierigen Punct. Inzwischen wird der Zweck sehr vollständig erreicht, wenn man sich der folgenden Vorrichtung bedient. Eine Glasröhre von 120—150 C.C. Inhalt ist

nach beiden Enden etwas ausgezogen und jedes der dünneren Enden knopfförmig aufgeblasen, um mit Sicherheit eine Kautschukröhre daran befestigen zu können, etwa wie:



Diese Röhre hat eine doppelte Raumtheilung, jede derselben von einem der Enden beginnend, damit man, wie man auch eben die Röhre halten mag, leicht ablesen könne. Ueber die Enden ist ein kurzes Stück Kautschukrohr gezogen, welches vermittelst Quetschhähnen verschlossen wird.

Wenn man von dem Apparat Gebrauch machen will, so füllt man ihn vollständig mit Wasser, indem man beide Quetschhähne öffnet und die Röhre vollsaugt; dann verbindet man sie mittelst der Kautschukröhre mit dem in der Deckelwölbung des Gasbehälters befindlichen Hahne, öffnet alsdann diesen, so wie auch den daselbst befindlichen Quetschhahn, neigt das Ganze etwas abwärts und öffnet dann auch den Quetschhahn am andern Ende der Röhre. Man lässt nun etwa $^3/_4$ des Inhalts ausfliessen, schliesst alle Hähne und schüttelt die aufgefangene Kohlensäure mit dem Wasser gut um, senkt dann eine der Oeffnungen unter Kalkmilch und öffnet den betreffenden Hahn. Die Röhre füllt sich zum Theil mit der Kalkmilch, man schüttelt gut um und wiederholt diese Operation so viele Male, als man noch Gasverminderung in der Röhre bemerkt. War die Kohlensäure ganz rein, so hat sich auch die Röhre ganz mit Kalkmilch gefüllt; im andern Falle liest man das vorhandene Gasvolum ab und berechnet seine Menge nach der in Arbeit genommenen Kohlensäure; das Ablesen wird sehr erleichtert, wenn man der Kalkmilch auf irgend eine Weise eine Farbe ertheilt, Indigolösung, Lackmus, Campecheholz-Abkochung etc. Binnen 5 Minuten ist ein solcher Versuch,

den man auch durch einen Arbeiter ausführen lassen kann, beendet.

Es ist einleuchtend, dass man nicht einmal einer getheilten Röhre bedarf, wenn man einen genau getheilten Cylinder besitzt, statt dessen man nöthigenfalls auch eine grössere Canüle anwenden kann. Man misst den Inhalt der Röhre im Ganzen aus; das bei dem Versuche in den Cylinder oder die Canüle entleerte Wasser ist gleich dem Volum der gefassten Kohlensäure; nach dem Versuche entleert man den Inhalt ebenfalls in den Cylinder oder Canüle; was hierbei an dem Inhalte der Röhre, wenn diese ganz gefüllt ist, fehlt, ist offenbar das Volum der der Kohlensäure beigemengten atmosphärischen Luft.

Das obige Verfahren eignet sich auch ganz besonders zu Leuchtgasprüfungen auf Kohlensäure.

Ueber Concremente im Schweinefleisch;

mitgetheilt von

C. Begemann in Hannover.

Von dem Director der hiesigen Thierarzneischule, Herrn Professor Gerlach, wurde ich veranlasst, die Untersuchung von Concrementen vorzunehmen, welche sich in reichlicher Menge in einem Stücke Schweinefleisch befanden. Sie waren von verschiedener Grösse und Gestalt. Die grösseren erreichten den Durchmesser eines Stecknadelkopfes und darüber, waren rundlich, länglich oder unregelmässig; die kleineren waren sandkorngross. Alle bestanden in einer weissen, leicht zerreiblichen Masse, umgeben von einer häutigen Umhüllung. Da das Mikroskop zur Erkennung dieser Körper keine Auskunft gab, so wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die Körper wurden mit Vorsicht aus dem Fleische losgetrennt, was allerdings nicht verhindern konnte, dass etwas von den Fleischfasern hängen blieb. Im Verhältniss zu der anscheinend zu den Concrementen gehörigen

äussern Umhüllung war es jedoch nur wenig. Sie wurden mit Aether ausgezogen und der klare Auszug in einem Uhrglase der Verdunstung überlassen. Es blieb ein Rückstand, der sich als ein Gemenge von Margarin und Elain auswies, und zwar mit vorherrschender Menge von Elain.

Die von dem Aether ungelöst gebliebenen Körperchen hatten ihr Ansehn wenig verändert. Man erkannte die weissen Körnchen deutlich in der Umhüllung. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurden sie aufgelöst. Die filtrirte salzsaure Lösung wurde, mit Ammoniak übersättigt, kaum verändert, auf Zusatz von Oxalsäure zu der ammoniakalischen Lösung entstand ein Niederschlag. Molybdänsaures Ammoniak mit Salpetersäure versetzt, brachte in der sauren Lösung anfangs keine Veränderung hervor. Die Flüssigkeit färbte sich jedoch nach einiger Zeit und nach einigen Tagen entstanden gelbe Flocken.

Während der Einwirkung der Salzsäure konnte eine Entwickelung von Kohlensäure in der mit den Häuten durchsetzten geringen Menge Materials nicht wahrgenommen werden, jedoch wurde unter dem Mikroskop bei einer andern Probe eine Gasentwickelung deutlich beobachtet.

Die nach der Einwirkung der verdünnten Salzsäure zurückbleibenden Häute waren gequollen, enthielten aber keine weissen Puncte mehr und zeigten unter dem Mikroskope die Structur von Muskelfasern.

Die Concremente sind demnach Ablagerungen von kohlensaurem Kalk mit geringen Mengen von phosphorsaurem Kalk. In welcher Beziehung die Muskelfasern zu den Concrementen stehen, lasse ich dahin gestellt, zumal das Fleisch längere Zeit in Spiritus gelegen hatte. Das Fett wird wohl kaum als ein Bestandtheil der Concremente angesehen werden können, ist vielmehr wahrscheinlich in den Muskelfasern enthalten, da andere getrocknete Muskelfasern bei gleicher Behandlung mit Aether ebenfalls Fett liefern.

In Rücksicht auf das Interesse, welches die Apotheker vieler Orten für die mikroskopische Fleischschau

haben, scheint eine Mittheilung dieser Beobachtung nicht unzweckmässig. Es kommen nämlich ähnliche Ablagerungen nicht so selten vor. Insbesondere wurden, als die Gefährlichkeit der Trichinen erst bekannt wurde, Fleischstücke, meistentheils von geräucherten Schinken, aber auch rohe, zur Begutachtung an Herrn Prof. Gerlach geschickt. Die Absender waren meistens der Meinung, es wären Trichinenkapseln, welche Ansicht durch die schlechten Abbildungen, welche damals von den Trichinen, namentlich von den eingekapselten, gegeben wurden, bestärkt werden konnte. Seit der Zeit ist das Beobachtungsmaterial grösser geworden. Es liegt auf der Hand, dass die Schriftsteller über die Trichinenlehre diesen Körpern ihre Aufmerksamkeit schenken mussten, wobei sich ergeben, dass die Bestandtheile solcher Ablagerungen, also auch ihre Entstehungsweise, verschieden sind. Die Bestandtheile lassen sich nachweisen, über die Entstehungsursache können die Meinungen verschieden sein.

Kühne (*Mittheilungen des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Halle, 1865, Seite 66*) beschreibt Concremente, welche mit den von mir untersuchten die grösste Aehnlichkeit haben. Als Hauptbestandtheil wird phosphorsaurer Kalk angeführt. Kühne bemerkt hierzu: „Jedenfalls haben zur Entstehung derselben Trichinen nicht Veranlassung gegeben. So zahlreiche Versuche ich auch darüber anstellte, in keinem Falle habe ich die geringste Andeutung gefunden von dem Vorhandensein eines Trichinenleibes oder eines andern Parasiten. Zur Unterscheidung von den verkalkten Trichinen dient die erheblichere Grösse dieser Concremente, denn die weit dickere von einer Trichinenkapsel deutlich unterschiedene Bindegewebshülle derselben und der Umstand, dass nach der Behandlung mit Salzsäure keinerlei Andeutung eines Trichinenleibes wahrzunehmen ist.“ —

Leuckart (*Untersuchungen über Trichina spiralis. 1866. Seite 113*) hält diese aus derselben Quelle, nämlich von einem Schweine aus Hettstedt stammenden Concre-

je nach der Zeit der Ernte, der Art und dem Bezugsplatze des Opiums so wesentliche Verschiedenheiten, dass sich ein Land, in welchem die Medicinalbehörde einen bestimmten Morphingehalt nicht vorschreibt, einem andern gegenüber, wo dies der Fall ist, in einem Nachtheile befinden muss. Es werden demselben natürlich nur die geringwerthigen Sorten zugeführt.

Dieser Umstand veranlasste Herrn Regierungsrath W. Stein, mich mit der Untersuchung mehrer im Laufe des Jahres 1865 aus sächsischen Apotheken entnommenen Opiumsorten zu beauftragen.

Es galt nun zunächst, aus der grossen Anzahl der vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Morphins die auszusuchen, welche meinem Dafürhalten nach am sichersten und schnellsten zum Ziele führt. Nach den verschiedenen Erschöpfungsmitteln zerfallen die zahlreichen Vorschläge in drei Abtheilungen, denn man kann extrahiren:

1) mit Wasser (Methode von Mohr, Wittstein etc.);
2) mit Alkohol (Methode von Guillermond, Tilloy etc.);
3) mit verdünnten Säuren (Methode von Duflos, Winckler, Wittstock, Lange, Merck etc.).

Da nach de Vry nicht jedes Opium durch Wasser zu erschöpfen ist — was übrigens bei No. 1. der untersuchten Sorten, welche nach dreimaliger Behandlung mit dem Fünffachen ihres Gewichtes Wasser in gelinder Wärme, an Salzsäure noch Morphin abgab, Bestätigung fand — so ist diese Methode nicht zur quantitativen Bestimmung des Morphins geeignet, obgleich sie sich im Uebrigen empfiehlt, da bei der Extraction mit Wasser am wenigsten Narcotin mit in Lösung geht.

Die Methode von Guillermond, das Opium mit Weingeist zu zerreiben, durchzuseihen, zu pressen etc., lässt sich sehr schwierig bei frischem, noch sehr klebrigen Opium ausführen. Vor dem Digeriren der Opiumschnitte dagegen mit Alkohol scheint mir entschieden das mit verdünnten

Säuren den Vorzug zu haben, weil dieselben weniger Harz, Farbstoff etc. lösen, als der Alkohol. Ich erwärmte z. B. 5 Grm. Opiumschnitte mit dem Achtfachen Wasser und dem Doppelten gewöhnlicher Salzsäure während 4 Stunden bei 40° bis 50° C., wiederholte dies mit dem ungelösten Opiummarke zwei Mal und fand, dass das zweite Filtrat nur noch schwach gelb- bis rothbraun gefärbt, während das dritte fast farblos war. Bei der dreimaligen Behandlung einer gleichen Menge Opiums mit dem Achtfachen 80proc. Alkohols unter übrigens gleichen Umständen war aber selbst das dritte Filtrat noch intensiv gefärbt. Eine weitere Bestätigung ergab sich aus dem Umstande, dass der in salzsaurem Wasser unlösliche Rückstand einmal 5,7, ein zweites Mal 4,3 Proc. mehr betrug, als der in Alkohol unlösliche.

Grosse Schwierigkeiten verursacht bekanntlich das Fällen des Morphins, das Trennen vom Narcotin und seine Reinigung. Da nach Pelletier Aether durchaus nicht alles Narcotin dem Morphin entzieht, so schied ich das erstere nach Wittstock mittelst Kochsalz ab. Wäscht man den hierdurch entstehenden schwammigen Niederschlag, der viel Farbstoff zurückhält, mit gesättigter Kochsalzlösung aus, so hat man nicht zu befürchten, dass das Narcotin auch Morphin zurückhalte. Setzt man zu dem salzsaures Morphin enthaltenden Filtrat Ammoniak in geringem Ueberschuss und lässt wenigstens 24 Stunden stehen, so kann man alles Morphin als graubraunen Niederschlag abfiltriren.

Als bestes Mittel zur Reinigung des erhaltenen Morphins erwies sich — nach Versuchen mit absolutem Alkohol, Aether, Bleiessig und Einleiten von Schwefelwasserstoff — wie schon früher angegeben worden ist, wiederholtes Auflösen des bei 100° getrockneten Niederschlages in verdünnter Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen ist über den Gang meiner Arbeit Folgendes zu erwähnen:

In einer möglichst feinzertheilten Probe wurde bei

100° C. der Wassergehalt bestimmt. Die Genauigkeit der Wasserbestimmung ist wesentlich von dem Grade der Zertheilung des Opiums abhängig, da dasselbe leicht zusammenbackt und so den Austritt des Wassers verhindert. Ebenso hat es Schwierigkeiten, beim Einäschern des Opiums die Asche weiss zu erhalten; die qualitative Analyse dieser Asche zeigte immer deutlich: KO, NaO, MgO, CaO, Fe, CO^2, SO^3, PO^5 und SiO^2.

Was die Bestimmung des Morphingehaltes anbelangt, so verwendete ich zu derselben immer 8—10 Grm. Opiumschnitte und behandelte sie nach Wittstock drei Mal hinter einander mit dem Achtfachen Wasser und dem Zweifachen Salzsäure während 5 Stunden bei etwa 50°C. Nach der dritten Extraction wurde das Opiummark auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Dem Filtrate wurde das Doppelte der angewendeten Opiummenge Kochsalz zugegeben und 24 Stunden stehen gelassen. Ich trennte dann die Mutterlauge von dem schwarzbraunen schmierigen Schlamm, wusch denselben mit gesättigter Kochsalzlösung nach, fällte mit Ammoniak in der schon angegebenen Weise und filtrirte ab. Den erhaltenen Niederschlag trocknete ich im Trichter bei 100° und löste ihn in mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser, fällte wieder durch Ammoniak und löste dann nach dem Trocknen nochmals. Dies wurde so oft wiederholt, bis das Morphin nur noch blassgelb bis schwach grau gefärbt war, dann getrocknet und gewogen. Eine vollständige Reinigung bis zur Weisse ist mir nie gelungen und versuchte ich daher das Morphin durch Titrirung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke löste ich den aus einer neuen Probe durch Ammoniak erhaltenen ungereinigten Niederschlag in einem abgemessenen Volumen titrirter Schwefelsäure und titrirte die nicht an Morphin gebundene SO^3-Menge durch Natronlauge zurück. Den Sättigungspunct beobachtete ich mittelst Curcuma- und Lackmuspapiers und an dem durch das Wiederausfällen des Morphins Trübewerden der Flüs-

sigkeit. Dieses allerdings das umständliche Reinigen umgehende Verfahren ist sehr von der Genauigkeit des Titrirens abhängig, da ein kleiner Fehler wegen des hohen Atomgewichts des Morphins ($C^{34}H^{19}NO^6 = 285$) sehr ins Gewicht fällt. Durch das Titriren wurde immer ein grösserer Morphingehalt gefunden, als durch directe Wägung, was wohl seinen Grund in den beim Reinigen entstehenden Verlusten hat. Die Resultate der Analyse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Opiumsorte:	Wasserverlust bei 100°	Die wasserfreie Substanz enthielt in 100 Theilen:			
		Asche	In verdünnter Salzsäure unlösl. Rückstand	Morphium	
				gewogen	titrirt
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1. **Französisches Opium**; cultivirt von Aubergier im Dép. Puy de Dôme; dunkelbraune, glänzende, körnige Masse mit starkem Geruch	11,6	3,8	24,9	11,1	11,9
2. **Patna Opium**; harte, trockne, dunkelbraune Masse von schwachem Geruch	7,8	4,6	27,8	3,2	3,8
3. **Guévé Opium**; braungelbe, sehr klebrige Masse, von schwachem Geruch	12,3	4,1	23,2	4,6	5,1
4. **Guévé Opium**, wie Nro. 3.	10,8	3,9	22,8	4,1	4,9
5. **Smyrnaer Opium**; frischer Schnitt gelbbraun mit dunkleren Adern, wenig klebrig, Geruch stark.....	13,8	4,0	25,5	7,8	8,3
6. **Smyrnaer Opium**, sehr trocken, Geruch schwach.....	5,6	4,5	26,4	4,9	5,6
7. **Smyrnaer Opium**, wie Nro. 5.....	9,4	3,9	24,8	7,1	7,5
8. **Aegyptisches Opium**; dunkelbraune, fast schwarze, sehr harte, stellenweise poröse, fast geruchlose Masse.....	4,7	4,8	28,7	3,4	3,9

Roggenkleie abgeschieden, ist kein Dextrin, es dreht zwar die Polarisationsebene nach rechts, reducirt jedoch nicht die Trommer'sche Probe und über das Dextrin, welches Albini aus den echten Kastanien erhalten, fehlen in seiner Abhandlung (*Wien. Akadem. Ber. 13, 502*) alle nähern Angaben über seine Eigenschaften. —

In Bezug auf die Eigenschaften des Dextrins existiren in den verschiedenen Lehrbüchern ebenfalls widersprechende Angaben und sind die Reaction des Dextrins auf Jod, sein Drehungsvermögen, so wie namentlich sein Vermögen, die Trommer'sche Probe zu reduciren, die Hauptfactoren dieser Differenzen.

Das Dextrin von Biot ist ein anderes als das der übrigen Autoren und die Dextrine des Handels sind durchaus keine reine Körper, sondern Gemenge der verschiedenen Uebergangsproducte der Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker, welch letzterer Umstand wohl die Hauptursache dieser widersprechenden Angaben ist.

Die nicht geringe Schwierigkeit, das Dextrin frei von Traubenzucker darzustellen, hat Veranlassung gegeben, seine Eigenschaft, die Trommer'sche Probe zu reduciren, neuerdings in Frage zu stellen und ist diese Eigenschaft von mehreren Chemikern bestritten worden. Bis jetzt ist es jedoch noch Keinem gelungen, ein Dextrin darzustellen, welches diese Eigenschaft nicht besässe. In seiner organischen Chemie von 1863 sagt Limpricht: „Das Dextrin bildet mit kalischer Kupferoxydlösung in der Kälte eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich bei 85° Cu^2O abscheiden soll; wahrscheinlich wird diese Reduction von beigemengtem Zucker bewirkt." Diesen Ausspruch modificirt er in einer Abhandlung über das Vorkommen von Dextrin im Pferdefleisch (Annalen der Chemie von Wöhler, Liebig und Kopp von 1865) dahin, dass er hier sagt: „Eine Lösung von Dextrin mit Kupferoxydkali scheidet selbst bei mehrtägigem Stehen im Trockenkasten des Dampfapparats nur Spuren von Cu^2O ab."

Im Octoberhefte der *Annal. de Chimie et de Physique*

sagt Musculus in einer Abhandlung über das Dextrin: „Das Dextrin reducirt nicht die weinsaure Kupferoxydlösung", bemerkt jedoch am Ende derselben Abhandlung, „das Verfahren zur Bereitung von Dextrin, welches ich angewandt habe und welches das von Payen ist, giebt das beste Resultat, und doch erhält man nie einen chemisch reinen Körper, er bleibt immer etwas zuckerhaltig und reducirt die blaue Flüssigkeit."

Bechamp hat die Umwandlungsproducte des Stärkemehls durch Alkalien und Säuren genau untersucht und weil ich bei der Darstellung von reinem Dextrin im Wesentlichen dieselben Phasen der Umwandlung beobachtet habe, will ich hier noch die Beobachtungen Bechamp's vorausschicken. In den *Annal. de Chimie et de Physique, Decembre 1856, p. 458—502* theilt Bechamp Folgendes mit:

Das Amylum in Form von Kleister verflüssigt sich rasch unter dem Einflusse der verdünnten Schwefelsäure oder der Diastase und der Wärme; das Product dieser Verflüssigung ist Dextrin genannt worden. Nach dieser Verflüssigung ist jedoch das Amylum noch unlöslich in reinem Wasser, erst nach einer gewissen Dauer der Einwirkung wird dasselbe in im Wasser lösliche Producte verwandelt. Indem Bechamp den Vorgang genauer studirte, ist es ihm gelungen:

a) den Punct zu ermitteln, bei welchem das Amylum zwar völlig desorganisirt, aber noch unlöslich in Wasser ist (*la fécule desagrégée*, formlose Stärke).

b) seinen unmerklichen Uebergang in einen besondern Zustand, identisch mit demjenigen, welchen es besitzt, sobald man es aus dem Xyloidin (salpetersaurem Amylum minus Wasser) durch Eisenchlorür abgeschieden hat, nämlich in lösliches, in Wasser völlig lösliches Amylum (*fécule soluble*). In diesem Zustande wird dasselbe noch von Jod gebläut und durch Barytwasser gefällt, gleich dem Klei-

ster. Es ist solches gleich dem Dextrin von Biot mit dem Drehungsvermögen 211° rechts, aber nicht das Dextrin der übrigen Schriftsteller, welches letztere durch Jod nicht gebläut, durch Barytwasser nicht gefällt wird und ein geringeres Drehungsvermögen für das polarisirte Licht besitzt, als die *fécule soluble*;

c) den unmerklichen Uebergang des löslichen Amylum in einen neuen Molecularzustand, in das Dextrin der Schriftsteller (Biot ausgenommen);

d) die Umwandlung des Dextrins in eine klebende, nicht gährungsfähige, vom Dextrin durch ein geringeres Drehungsvermögen verschiedene Substanz, das Amylin und schliesslich

e) in Zucker. —

Das Stärkemehl kann also desorganisirt werden und unlöslich bleiben (Stärkesubstanz, *fécule desagrégée*); es lässt sich in eine wirklich lösliche Modification überführen (lösliche Stärke, lösliches Amylum, *fécule soluble*); es kann weiter modificirt werden in wenigstens zwei gummiartige, der Weingährung unfähige Körper (Dextrin und Amylin); endlich kann es in Zucker (Krümelzucker) übergeführt werden.

Die Elementaranalyse konnte keinen Aufschluss über die Natur der genannten Körper geben, da mit Ausnahme des schliesslich gebildeten Zuckers alle übrigen Producte dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen. Aber diese Producte unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Jodlösung, Barytwasser, Weingeist und besonders durch die verschiedene Energie, mit welcher ihre Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes ablenken; diese Energie wird um so geringer, je weiter die Umwandlung fortgeschritten ist.

Das desorganisirte Amylum scheint sich in Wasser zu lösen, in Wirklichkeit löst es sich aber nicht, sondern nimmt bloss Wasser auf und wird durchsichtig; es ist unfähig, Kleister zu bilden, bläut sich durch

Jodlösung und zeigt in der scheinbaren wässerigen Lösung ein Rotationsvermögen $(\alpha)j = +\ 210^0$ bis 213^0 rechts.

Das lösliche Amylum ist eine eigenthümliche Pflanzensubstanz, welche alle Eigenschaften des Stärkemehls besitzt, mit Ausnahme der Unlöslichkeit und der Form und vom Dextrin sich durch viele Eigenschaften unterscheidet.

Das lösliche Amylum (*la fécule soluble*) löst sich in frischgefälltem Zustande (durch Alkohol gefällt) in kaltem Wasser und im getrockneten Zustande in heissem Wasser. Die Auflösung kann zum Gefrieren gebracht werden, ohne dass sich etwas Unlösliches abscheidet. Ein filtrirter Stärkekleister enthält höchstens 0,338 Proc. organische Substanz gelöst, richtiger nur suspendirt; bei der Concentration trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Kleisterflocken. Es ist nicht möglich sie zu concentriren. Die Lösung der *fécule soluble* lässt sich ohne Trübung zur Syrupsconsistenz abdampfen und mit dem Gehalte an fester Substanz steigt das Rotationsvermögen der Lösungen. Die scheinbare Lösung des normalen Amylum färbt sich rein blau durch Jodtinctur; sie wird reichlich gefällt durch Kalkwasser, Barytwasser und Gerbsäure. Genau so verhält sich die wirkliche Auflösung des löslichen Amylum. Die Zusammensetzung des löslichen Amylum ist dieselbe, wie die des normalen, nämlich $= C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,HO$ im luftleeren Raume getrocknet. Vom Dextrin der Autoren unterscheidet sich das lösliche Amylum aufs bestimmteste. Das Dextrin, in seiner wässerigen Lösung, wird weder durch Kalkwasser, noch durch Barytwasser, noch durch Gerbsäure gefällt, Jod färbt das Dextrin durchaus nicht blau. Das Dextrin ist nur in sehr starkem Weingeist unlöslich, Weingeist von einer gewissen Stärke löst grosse Mengen desselben. Die Löslichkeit des Dextrins in Weingeist von gewisser Stärke ist weit grösser, als die des löslichen Amylum. Das Dextrin fällt durch Weingeist als eine klebrige und syrupartige Masse,

das lösliche Amylum in weissen Flocken. Das beste Trennungsmittel, um beide von einander aus Lösungen zu scheiden, ist Barytwasser; dasselbe fällt nur das gelöste Amylum, das Dextrin bleibt gelöst. Am meisten unterscheidet sich das lösliche Amylum durch sein starkes und unveränderliches Rotationsvermögen vom Dextrin. Das Rotationsvermögen des löslichen Amylum ist = – 211° rechts. Das Rotationsvermögen des Dextrins ist weit geringer. Nur das von Biot gefundene ist = 212° rechts; allein Biot's Dextrin wird durch Jod geblär und es ist nach Bechamp identisch mit seinem lö lichen Amylum.

Das Amylin. Das dem Stärkezucker beigemeng Umwandlungsproduct des Stärkemehls und Dextrins h Bechamp isolirt und Amylin genannt. Das Rotation vermögen dieses Körpers ist = 125° rechts. Es ist nic fähig, die Weingährung zu erleiden. Das echte Dextrin zeigt nach Gerhardt das Rotationsvermögen 1 rechts; auch Bechamp fand für dasselbe annähernd die Zahl. Dextrin und Amylin beginnen schon bei 110° sich zu bräunen und zwar Amylin leichter als Dextrin auch in Bezug auf die Fähigkeit, Feuchtigkeit anzuziehen verhalten sich beide gleich.

Um für meine Untersuchungen einen bestimmten Anhalt zu haben, habe ich mir das Dextrin der Autoren nach welchem ich in den Pflanzen gesucht habe, künstlich aus selbst bereiteter Kartoffel- und Weizenstärke, wie folgt, dargestellt:

Die Kartoffel- und Weizenstärke, sorgfältig ausgewaschen und völlig frei von Pflanzenfaserstoff, wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit völlig klar und dünnflüssig geworden war und mit Jodlösung keine Reaction mehr gab. Die saure Flüssigkeiten wurden dann mit BaO,CO^2 bis zur Neutralisation versetzt, absetzen gelassen, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die Filtrate zur Syrupsdicke verdunstet und mit starkem Weingeist gefällt. Die erhaltenen Nie

derschläge wurden in Wasser gelöst und abermals mit starkem Weingeist gefällt und diese Operation sechsmal wiederholt, um auch die geringste Spur anhängender Glykose zu entfernen. Die so erhaltenen Dextrine sahen schön weiss aus, besassen eine grosse Klebkraft, gaben mit Jod keine Reaction, eben so wenig mit Bleiessig einen Niederschlag und reducirten beide (sowohl die aus Kartoffelstärke, als auch die aus Weizenstärke) beim Erwärmen bis fast zum Sieden langsam das Cu^2O^2 zu Cu^2O. Benutzt wurde hierbei die Trommer'sche Probe; nicht angewandt wurde die von Fehling. Die Fehling'sche Probeflüssigkeit, eine Lösung von Kupferoxyd in Kali vermittelst zugesetzter Weinsäure, reducirt schon für sich allein nach längerm Aufbewahren beim Aufkochen das gelöste Cu^2O^2 zu Cu^2O. Ich habe mich daher bei allen meinen Untersuchungen der Trommer'schen Probe bedient, d. h. ich habe zur wässerigen Dextrinlösung einige Tropfen Kupfervitriollösung gesetzt und hierzu überschüssige Kalilauge und die entstandene blaue Lösung gekocht.

1) Das Dextrin aus Kartoffelstärke, bei 110° getrocknet, zeigte ein Rotationsvermögen von $(\alpha)\,j = 163^0,36$ rechts und $(\alpha)\,r = 126^0$ rechts. Hiernach berechnet sich das Rotationsvermögen zu:

$^{30}/_{23} \cdot 126 = 164,3$, im Mittel $= 163^0,75$ rechts für $(\alpha)\,j$.

Zur Berechnung des Molecular-Rotationsvermögens diente die Formel:

$$(\alpha) = a\,\frac{v}{l\,p},$$

worin a die direct beobachtete Drehung, v das Volumen der Dextrinlösung in Cubiccentimetern, l die Länge des mit dieser Lösung gefüllten Rohres in Decimetern und p das Gewicht des gelösten Dextrins in Grammen oder Theilen derselben bedeutet. — Es wurde ermittelt:

p = 1,880 Grm. bei 110° getrocknetes Dextrin aus Kartoffeln,
a = 23,3 im gelben Lichte,
a = 18,0 im rothen Lichte,
v = 26,33 C.C.,

$l = 2$ (200 Millim.);

$$(\alpha)j = a\,\frac{v}{l.p} = 23{,}3\,.\,\frac{26{,}33}{2\,.\,1{,}88} = 163^0{,}36 \text{ rechts.}$$

$$(\alpha)r = a\,\frac{v}{l.p} = 18\,.\,\frac{26{,}33}{2\,.\,1{,}88} = 126^0 \text{ rechts.}$$

2) Das Dextrin aus Weizenstärke, bei 110° getrocknet, zeigte ein Rotationsvermögen von:

$$(\alpha)j = a\,\frac{v}{l.p} = 33{,}25\,.\,\frac{26{,}33}{2\,.\,2{,}56}$$
$$= 170{,}971 \text{ oder abgerundet}$$
$$= 171^0 \text{ rechts.}$$

Mit Weingeist ausgekocht und das darin Ungelöste abermals auf sein Drehungsvermögen geprüft, gab für den gelben Strahl:

$$(\alpha)j = a\,\frac{v}{l.p} = 63\,.\,\frac{26{,}33}{2\,.\,5{,}12}$$
$$= 161{,}991 \text{ oder abgerundet} = 162^0 \text{ rechts;}$$

für den rothen Strahl:

$$(\alpha)r = 52\,.\,\frac{26{,}33}{2\,.\,5{,}12} = 133^0{,}71 \text{ rechts.}$$

Daraus $(\alpha)j = {}^{30}/_{23}\,.\,133{,}71 = 174^0{,}4$ rechts.

Lassen wir die beiden höchsten Drehungsvermögen gelten, so ist für Weizendextrin

$(\alpha)j = 171$ bis $174^0{,}4$ rechts
bei 13^0 bis 15^0 C.

Nehmen wir die niedrigste Zahl, so ist

$(\alpha)j = 162^0$ rechts, bei 13^0 bis 15^0 C.

also nicht weit verschieden vom Drehungsvermögen des Dextrins aus Kartoffelstärke. —

Das Dextrin habe ich nun zu verschiedenen Zeiten in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen aufgesucht und habe vor Allem solche Pflanzen zur Untersuchung gezogen, welche sich durch einen reichlichen Gehalt an Stärkemehl auszeichnen. Am meisten habe ich hierbei die Getreidearten berücksichtigt, da einmal ihre Untersuchung am nächsten liegt, dann aber auch die Resultate der Untersuchung Mitscher-

lich's und Fürstenberg's in Bezug auf den Dextringehalt des Roggens und Weizens sich gegenüberstehen. Dann habe ich noch in den Kartoffeln darnach gesucht, ferner in den Galläpfeln und im *Boletus cervinus*, in welch letzterem Pilze der Apotheker Biltz vor langen Jahren Inulin gefunden haben will.

Alle folgenden Angaben über das Polarisationsvermögen gelten für das gewöhnliche Licht, da im Allgemeinen die Beobachtungen bei diesem Lichte zu geschehen pflegen und ich mich überzeugt habe, dass die Uebergangsfarbe aus Violett und Roth bei der Circularpolarisation des gewöhnlichen Lichtes sich bei weitem schärfer feststellen lässt als das Eintreten völliger Dunkelheit auf dem Gesichtsfelde beim homogenen rothen Lichte.

Leider habe ich diese Beobachtungen nur bei wenigen erhaltenen Gummi resp. Dextrinen anstellen können; in den meisten Fällen habe ich sie unterlassen müssen, da hier einmal die erhaltene Quantität nur eine sehr geringe war, dann aber auch es mir nicht gelingen wollte, dieselben von anhängendem Farbstoff so zu reinigen, wie es zur Anstellung dieser Beobachtungen nöthig gewesen wäre. In vielen Fällen blieb der erhaltene gummiartige Körper beim Entfärben mit Kohle grösstentheils in derselben hängen.

I. Untersuchung von Getreidearten.

1. Den 30. Mai 1865.

1500 Grm. junge Weizenpflanzen, die noch keine Aehren hatten, wurden zerquetscht, mit der dreifachen Menge destillirten Wassers unter Zusatz von etwas Weingeist auf zwei Mal ausgezogen, die vereinigten Auszüge aufgekocht und filtrirt. Das erhaltene Coagulum enthielt Chlorophyll und Eiweiss, es entwickelte mit NaO, HO gekocht auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoff. Das Filtrat reducirte beim Aufkochen leicht die Trommer'sche Probe. Dasselbe wurde mit Bleizucker gefällt, filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig gefällt, abermals filtrirt

und dann mit Ammoniak versetzt. Der Bleiessigniederschlag sah schön gelb aus, ebenso das nach dem Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhaltene Filtrat. Das Filtrat, zur Syrupsconsistenz verdunstet und mit Weingeist geschüttelt, schied einen gummiartigen Körper ab, der die Trommer'sche Probe nicht reducirte, mithin kein Dextrin war. Der Bleiessigammoniak-Niederschlag wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft; es schied sich nach dem Zusatz von Weingeist eine ziemliche Quantität braunen Gummis ab, welches in Wasser gelöst und mit Kohle behandelt, fast vollständig von derselben absorbirt wurde. Die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess höchst wenig Rückstand; derselbe reducirte nicht die Trommer'sche Probe. Es war also ebenfalls kein Dextrin.

2. Den 21. Juni 1865.

4250 Grm. grüne Weizenpflanzen, zerstossen und zerquetscht, wurden auf zwei Mal mit destillirtem Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt war, ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden bis zum Kochen erhitzt und vom geronnenen Eiweiss und Chlorophyll abfiltrirt. Das Fitrat wurde mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen, abermals filtrirt und dann mit Bleiessig nebst Ammoniak gefällt. Das letzte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt und zur Syrupsdicke verdampft. Dieser Syrup reducirte die Trommer'sche Probe. er wurde mit Weingeist vermischt, wo sich jedoch nur eine sehr geringe Menge eines gummiartigen Körpers abschied.

Die erhaltenen Niederschläge wurden wie folgt untersucht:

a) Der Bleiessigammoniak-Niederschlag. Er wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft. Dieser Rückstand reducirte die Trommer'sche Probe. Er wurde mit Weingeist gefällt, das ausgeschiedene

braungelbe Gummi zu wiederholten Malen mit Weingeist ausgekocht, dessen wässerige Lösung mit Kohle digerirt und hierdurch fast entfärbt. Diese Gummilösung besass ein Drehungsvermögen nach rechts von + 2°,25 und reducirte die Trommer'sche Probe beim Erwärmen. Das Molecular-Rotationsvermögen des darin enthaltenen Gummis ist also:

$(\alpha)j = 179°,5$ rechts, denn
$a = 2°,25$ rechts, im gelben Lichte,
$p = 0,165$ Grm.,
$l = 200$ Millim.,
$v = 26,33$ C.C.

$$\text{Also } (\alpha)j = a\,\frac{v}{l.p} = 2,25\,\frac{26,33}{2\,.\,0,165} = 2,25\,.\,\frac{26,33}{0,330}$$
$$= 2,25\,.\,79,8 = 179°,55 \text{ rechts.}$$

Das Gummi war also wirklich Dextrin! Allein die ganze Quantität, welche erhalten wurde, betrug etwa 2 Grm., mithin nur $^1/_2$ Promille Dextrin in den jungen Weizenpflanzen.

b) Der Bleiessig-Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und zur Syrupsconsistenz verdampft, hinterliess nur eine sehr geringe Quantität eines braunen Syrups.

c) Der Bleizucker-Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtrirt, das braune Filtrat mit kohlensaurem Baryt digerirt und filtrirt. Eine Probe vom Filtrate reducirte schnell beim Erwärmen die Trommer'sche Probe. Das Filtrat wurde zum Syrup verdunstet und dann mit Weingeist gefällt. Es schied sich ein gummiartiger Körper ab, der abfiltrirt und mehre Male mit Weingeist ausgewaschen wurde. Die weingeistige Lösung wurde zum Syrup verdampft, derselbe reagirte stark sauer und reducirte rasch die Trommer'sche Probe. Der gummiartige, durch Weingeist ausgeschiedene Körper löste sich nur theilweise in Wasser. Der Rückstand enthielt Baryt an organische Substanz gebunden. Derselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und

das Filtrat zur Trockne verdampft; es blieb nur sehr wenig zurück. Der in Wasser lösliche Theil reducirte die Trommer'sche Probe nicht, er wurde verdampft und reducirte nach dem Eindampfen die Trommer'sche Probe.

Der in Wasser gelöste Theil des gummiartigen Rückstandes wurde verdampft, eine Probe desselben reducirte nach dem Verdampfen die Trommer'sche Probe. Er wurde wieder mit Wasser aufgenommen, mit etwas Weingeist versetzt, mit Kohle entfärbt und auf sein Drehungsvermögen untersucht. Er drehte links und reagirte sauer, es war also wohl Zucker, gepaart mit organischer Säure als eine in starkem Weingeist unlösliche Verbindung vorhanden.

3. Den 4. Juli 1865.

500 Grm. zerstossene frische Körner von diesjährigem Weizen wurden mit sehr wässerigem, 40 procentigem Weingeist auf zwei Mal ausgezogen, die vereinigten Flüssigkeiten filtrirt und vom Filtrate der Weingeist abdestillirt. Das Eiweiss wurde abfiltrirt, das Filtrat zum Syrup verdunstet, absetzen gelassen, vom Absatze vorsichtig abgegossen und mit absolutem Weingeist vermischt. Es schied sich ein weisses Gummi ab, dessen Menge sieben Gramme betrug. Dasselbe wurde zu wiederholten Malen mit Weingeist gehörig ausgewaschen, die ziemlich concentrirte Lösung filtrirt und auf ihr Drehungsvermögen geprüft. Sie drehte nach links, ihr Molecular-Rotationsvermögen war $(\alpha)\,j = -36^0{,}9$ und eine Probe der Lösung reducirte beim Erhitzen ziemlich schnell die Trommersche Probe.

$$(\alpha)j = \frac{a}{\varepsilon\,\delta\,\lambda},\ \text{worin}$$

$a = -6{,}5$ Ablenkung,
$\varepsilon = 0{,}0857$ Grm. Gummi in 1 Grm. der Lösung,
$\delta = 1{,}0261$ spec. Gew. bei 15^0 C.
$\lambda = 2{,}0$ (Länge des Rohres in Decimetern),

$$(\alpha)j = \frac{a}{\varepsilon \delta \lambda} = \frac{6{,}5}{0{,}0857 \,.\, 1{,}0261 \,.\, 2}$$
$$= -36^0{,}9.$$

Gummi arabicum zeigt nach Bechamp ein Molecular-Rotationsvermögen von — 36°.

25 Grm. der Lösung, welche 2,144 Grm. Gummi enthielten, wurden zur Trockne verdampft; eine Probe davon mit CaO,HO erhitzt, entwickelte Ammoniak, eine andere Probe in Wasser gelöst gab mit Gerbsäure einen milchigen Niederschlag, mit Chlorwasser und Essigsäure gab sie keine Fällung, eben so wenig mit Blutlaugensalz; das Gummi enthielt also eine eiweissartige Substanz beigemengt. Die übrige Gummilösung war nach 24stündigem Stehen in Gährung übergegangen. Beide Lösungen, die nichtgegohrene und die gegohrene, wurden getrennt zur Trockne verdampft und das erhaltene Gummi beider mit Weingeist mehrere Male ausgekocht. Beide ausgekochte Gummiarten reducirten die Trommer'sche Probe nicht mehr, enthielten aber immer noch stickstoffhaltige Substanz.

Mit Säuren gekocht, reducirten beide die Trommer'sche Probe. Sie wurden beide in wenig Wasser gelöst, längere Zeit mit etwas Natronlauge gekocht und dann mit Weingeist gefällt. Der Niederschlag abfiltrirt, vom Filtrate der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, erhitzte sich stark, entwickelte reichlich Schwefelwasserstoff und gab einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss der Säure löste. Es war also das zuerst erhaltene Gummi eine Verbindung eines gummiartigen Körpers mit einem Eiweisskörper. (Pflanzencaseïn?). Das mit Natron gekochte und mit Weingeist niedergeschlagene Gummi wurde nun wiederholt mit Weingeist ausgewaschen, es war jedoch das Pflanzencaseïn so fest mit dem Gummi verbunden, dass es selbst durch wiederholtes Kochen mit Natron und Niederschlagen mit Weingeist nicht davon getrennt werden konnte. Dieses gereinigte aber immer noch stickstoff-

haltige Gummi reducirte für sich nicht die Trommer'sche Probe, wohl aber nach dem Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Mit Gerbsäure und Blutlaugensalz gab es weder vor, noch nach dem Kochen mit Säuren einen Niederschlag.

Der eiweissartige Körper, der sich beim Abdestilliren des Weingeistes abgeschieden hatte, war zum grössten Theile Pflanzencaseïn. Er löste sich fast ganz in Ammoniak, die Lösung gab mit Essigsäure einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss löste, in welcher Lösung Gerbsäure wieder einen Niederschlag hervorbrachte. Der Absatz, der sich ausschied beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Weizenauszuges, von welcher der Weingeist abdestillirt war, war Pflanzenleim. Er löste sich in heissem Wasser und die Lösung gab mit Gerbsäure einen dicken Niederschlag. — In diesen Weizenkörnern konnte mithin kein Dextrin nachgewiesen werden.

4. Den 3. August 1865.

530 Grm. frische ausgehülste Weizenkörner wurden zerstossen und mehrmals mit wässerigem, 40procentigem Weingeist ausgezogen, von den vereinigten Auszügen nach dem Filtriren der Weingeist abdestillirt, das coagulirte Eiweiss abfiltrirt und das erhaltene Filtrat zum Syrup verdampft. Der erhaltene Syrup wurde mit starkem Weingeist versetzt; es fiel ein gelbweisser Niederschlag heraus, der mehrmals in Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt wurde. Dieser so gereinigte Niederschlag war ebenfalls stickstoffhaltig. Er reducirte für sich nicht die Trommer'sche Probe, wohl aber nach dem Kochen mit Säuren. Er hinterliess beim Glühen einen geringen Rückstand. Er wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure einige Secunden macerirt, dann mit Weingeist niedergeschlagen; er war jetzt blendend weiss. Der saure Weingeist wurde schnell abfiltrirt und der Niederschlag gehörig ausgewaschen. Er verhielt sich jetzt indifferent gegen die Trommer-

sche Probe, wie vorher, hinterliess verbrannt keinen Rückstand und war nach wie vor stickstoffhaltig. Also auch hier kein Dextrin.

5. Den 18. Mai 1865.

Fein zerstossene Roggenkörner, 250 Grm., wurden kalt mit dem zehnfachen Gewichte destillirten Wassers, dem 1 Th. Weingeist zugemischt war, zwei Mal nach einander ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden mit ammoniakalischem Bleiessig gefällt, der Niederschlag gehörig ausgewaschen, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und die klare Lösung im Dampfbade zur Syrupsconsistenz verdunstet; der braune Syrup wurde mit Weingeist gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag war braun und wurde an der Luft sehr schnell dunkler; er reducirte auch nach längerem Kochen die Trommer'sche Probe nicht. Er verbrannte ohne Rückstand auf Kohle und gab mit Jod keine Reaction. Es war also kein Dextrin!

6. Den 22. Juli 1865.

400 Grm. Roggenkörner, aus frisch geschnittenen Aehren, wurden wiederholt mit wässerigem, 40 procentigem Weingeist ausgezogen, von den vereinten Auszügen der Weingeist abdestillirt und das ausgeschiedene Eiweiss abfiltrirt. Das Filtrat wurde zum Syrup verdampft, der abgeschiedene Pflanzenleim absetzen gelassen und dann der klare Syrup mit starkem Weingeist gefällt. Der erhaltene gummiartige Körper wurde in Wasser gelöst, mit wenig sehr verdünnter Salzsäure etwa 20 Secunden lang kalt stehen gelassen, dann abermals mit starkem Weingeist gefällt und der schwach saure Weingeist schnell abfiltrirt. Der gehörig abgewaschene, sehr weisse Niederschlag wurde getrocknet und wog 0,805 Grm. Derselbe enthielt Stickstoff. Für sich reducirte er, selbst nach längerem Kochen, die Trommer'sche Probe nicht,

II. Untersuchung von Kartoffeln und ihren Trieben.

9. Den 18. Mai 1865.

30 Grm. sorgfältig ausgeschnittene Kartoffeltriebe wurden mit 150 Grm. destillirten Wasser und 30 Grm. Weingeist ausgezogen. Vom filtrirten Auszuge reducirte eine Probe beim Aufkochen die Trommer'sche Probe. Der Auszug wurde mit Bleizucker niedergeschlagen, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen, abermals abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der letzte Niederschlag, in Wasser suspendirt, wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat zur Syrupsdicke verdunstet. Es blieb ein geringer Rückstand, welcher mit starkem Weingeist versetzt einen Körper abschied, der auch nach längerem Kochen die Trommer'sche Probe nicht reducirte. Der in Weingeist gelöst gebliebene Theil des Rückstandes schmeckte süss und reducirte schnell beim Kochen die Trommer'sche Probe. Es war also kein Dextrin vorhanden!

10. Den 18. Mai 1865.

560 Grm. weisse zerriebene Kartoffeln, von denen die obigen, zur Untersuchung gezogenen Triebe sorgfältig herausgeschnitten waren, wurden mit einem Gemisch aus 1000 Grm. destillirten Wasser und 300 Grm. Weingeist auf zwei Mal ausgezogen. Eine Probe von den filtrirten Auszügen reducirte beim Aufkochen die Trommer'sche Probe. Die Flüssigkeit wurde mit Bleizucker gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen, abermals filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der letzte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zur Syrupsdicke verdampft und mit starkem Weingeist gefällt. Sowohl der in Weingeist gelöst gebliebene Theil, als auch das ausgefällte Gummi reducirten beide die Trommersche Probe; letzterer Theil gab mit Jod keine Reaction. Es war also etwas Dextrin vorhanden!

11. Den 26. Mai 1865.

650 Grm. Kartoffeln wurden auf dieselbe Weise wie oben behandelt; es reducirte eine Probe des Auszuges schnell die Trommer'sche Probe. Die durch Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak erhaltenen Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt und verhielten sich die erhaltenen drei Filtrate folgendermassen: Das Filtrat vom Bleiessigniederschlag verdunstet, hinterliess nur wenig Rückstand, der die Trommer'sche Probe reducirte. Das vom Bleiessig-Ammoniakniederschlag erhaltene Filtrat, zur Syrupsconsistenz verdunstet und mit Weingeist gefällt, schied ein Gummi aus, welches, gehörig mit Weingeist ausgewaschen, die Trommer'sche Probe reducirte und mit Jod keine Reaction gab, also Dextrin war. Im Weingeist war viel Zucker gelöst, die Lösung reducirte schnell die Trommer'sche Probe.

12. Den 3. August 1865.

500 Grm. frischer Kartoffeln wurden zerrieben, mit wässerigem 40procentigen Weingeist wiederholt ausgezogen, von den vereinigten Filtraten der Weingeist abdestillirt, das coagulirte Eiweiss vom Rückstande abfiltrirt, das Filtrat bis zum Syrup verdampft und der Syrup mit starkem Weingeist versetzt. Es schied sich ein brauner Niederschlag ab, der mehrmals in Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt, sich zuletzt folgendermassen verhielt:

Mit Kalkhydrat entwickelte er Ammoniak. Er reducirte weder vor noch nach dem Kochen mit Säuren die Trommer'sche Probe und hinterliess beim Verbrennen einen geringen Rückstand. Er wurde nochmals in Wasser gelöst, einige Secunden mit HCl macerirt, dann mit Weingeist niedergeschlagen und vom Niederschlage der saure Weingeist schnell abfiltrirt. Er hinterliess nun beim Verbrennen keinen Rückstand mehr, war aber nach wie vor stickstoffhaltig, mithin kein Dextrin.

Es findet sich also das Dextrin nicht in den neuen

Kartoffeln, eben so wenig in aus vorjährigen Kartoffeln vorgesprossten jungen Trieben, wohl aber findet es sich in vorjährigen Kartoffeln, jedoch nur in sehr geringer Menge.

Die Abwesenheit des Dextrins in jungen Kartoffeltrieben, sein Vorkommen dagegen in jungen Weizenpflanzen möchten wohl zu dem Schlusse berechtigen, dass das Stärkemehl bei seiner Metamorphose im Pflanzenorganismus nicht überall zuvor in Dextrin übergeht, sondern vielleicht direct in Pflanzenschleim umgewandelt wird. Da jedoch reichlich Zucker in den Pflanzensäften vorkommt, der aus Amylum stammt, so ist es nicht auffallend, wenn vorübergehend kleine Mengen von Dextrin in Pflanzensäften vorkommen.

III. Untersuchung des Boletus cervinus.

13. Den 20. Juni 1865.

100 Grm. zerstossenes Periderm von *Boletus cervinus* wurden auf zwei Mal mit der doppelten Menge destillirten kalten Wassers ausgezogen, der Rückstand mit der doppelten Menge kochenden Wassers, dann mit Spiritus ausgezogen.

a) Der kalte wässerige Auszug wurde mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig, das Filtrat mit Ammoniak. Die vom dritten Niederschlage abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde verdampft, das überschüssige Blei daraus entfernt, filtrirt und das Filtrat zum Syrup verdampft. Der syrupige Rückstand wurde mit Weingeist ausgekocht und filtrirt; es schied sich beim Erkalten ein Salz ab, welches sich als schwefelsaures Kali ergab. Das weingeistige Filtrat wurde vorsichtig verdampft und zur Krystallisation hingestellt, es schieden sich daraus Krystalle von Mannit ab. Dieselben reducirten die Trommersche Probe nicht, auch nicht beim Kochen mit Säuren, färbten sich weder mit Kali, noch mit concentrirter SO^3 und entwickelten beim Erhitzen Caramelgeruch.

Der Bleizuckerniederschlag wurde mit Wasser über-

gossen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und filtrirt, das Filtrat durch Verdampfen concentrirt und mit Kalkwasser neutralisirt. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Essigsäure übergossen; er löste sich vollständig (keine Oxalsäure). Die Lösung wurde abermals mit Kalkwasser versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, der überschüssige schwefelsaure Kalk mit Weingeist ausgefällt, das Filtrat concentrirt und mit salpetersaurem Kali auf Weinsäure geprüft. Es erfolgte keine Abscheidung von Weinstein. Die vom Niederschlage bei der Neutralisation mit Kalkwasser abfiltrirte Flüssigkeit wurde erhitzt, es entstand keine Trübung (keine Citronensäure). Die Menge der organischen Säuren war zu gering, um über ihre Natur ins Klare zu kommen.

Der Bleiessig-Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdunstet; es blieb nur sehr wenig zurück, welcher Rückstand jedoch, mit Weingeist geschüttelt, ein Gummi ausschied.

Der Bleiessig-Ammoniak-Niederschlag wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, zur Syrupsdicke verdampft und mit Weingeist vermischt; es schied sich ein weisser gummiartiger Körper in sehr geringer Menge ab.

b) Der heisse wässerige Auszug. Er wurde verdunstet, der syrupartige Rückstand mit wenig Wasser angerührt und absetzen gelassen. Es schied sich ein weisses Pulver ab (schon von Biltz bemerkt und von ihm für Inulin erklärt). Es löste sich in heissem Wasser und schied sich beim Erkalten wieder aus, mit etwas Salzsäure gekocht, wurde es in Zucker verwandelt, welcher schnell die Trommer'sche Probe reducirte. Die nähere Untersuchung dieser Körper behalte ich mir vor.

c) Der weingeistige Auszug. Verdampft, hinterliess er nur wenig eines braunen, in Wasser unlöslichen Harzes, welches sich auch in Aether löste. Dasselbe ab mit Schwefelsäure und Salpetersäure keine Reaction, wurde durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt. Beim

Verbrennen gab es einen eigenthümlichen Geruch unter Verbreitung neutral reagirender Dämpfe. Die spirituöse Lösung war geschmacklos.

IV. Untersuchung der Galläpfel.

14. Den 3. August 1865.

4 Unzen zerstossene gewöhnliche Galläpfel, mehrmals mit 40 procentigem wässerigen Weingeist ausgezogen, von den vereinten Auszügen der Weingeist abdestillirt und verdunstet, hinterliessen einen graubraunen, nicht stickstoffhaltigen Rückstand, der mit starkem Weingeist ausgezogen, weder für sich, noch nach dem Kochen mit Säuren die Trommer'sche Probe reducirte und beim Glühen auf Platinblech einen kleinen Rückstand hinterliess. Die Galläpfel enthalten also kein Dextrin, so wie überhaupt kein Gummi. Der durch starken Weingeist fällbare Körper schien gerbsäureartiger Natur zu sein. Mit Jodlösung gab er eine vorübergehend schön violettrothe Färbung. —

Es ist also das Dextrin in den untersuchten Pflanzen und Pflanzentheilen durchaus nicht allgemein verbreitet und kommt da, wo es auftritt, stets nur in sehr geringer Menge vor. Es ist ihm daher nicht die physiologische Bedeutung zuzutheilen, welche Mulder demselben vindicirt; die Hauptrolle wird vielmehr dem in lebenskräftigen Pflanzenzellen überall auftretenden Zucker anheimfallen.

Jena, den 1. März 1866.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Mittheilungen aus dem zweiten Laboratorium der Versuchsstation Jena, zu Zwätzen.

Ueber den Einfluss verschiedener Nahrungsmittel auf den Ammoniak- und Salpetersäuregehalt der Pflanzen;

von

Dr. A. Hosäus*).

Nachdem ich auf Veranlassung des Herrn Professor Reichardt durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen versucht hatte, nachzuweisen, dass nicht nur das Ammoniak, sondern auch die Salpetersäure allgemein in den Pflanzen verbreitet ist und zwar beide in bedeutend grösserer Quantität, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt, (*Zeitschrift für deutsche Landwirthe. 1864. Hft. XI. und 1865. Hft. IV., auch in diesem Archiv*) schien es nicht ohne Interesse, Versuche darüber anzustellen, wie wohl Ammoniak- und salpetersaure Salze als Düngemittel auf den Gehalt der Pflanzen an beiden Verbindungen einwirken würden.

Zu Versuchspflanzen wurden Zwiebeln, *Allium Cepa*, und Erbsen, *Pisum sativum*, gewählt.

Zur Wahl der ersteren veranlasste mich das eigenthümliche Verhalten, dass sie schon früher in Betreff der Salpetersäure gezeigt hatten und welches hier kurz nochmals erwähnt werden mag.

*) Als Separatabdruck aus der Zeitschrift f. deutsche Landw. von Hrn. Verf. gütigst mitgetheilt. D. Red.

säure. Durch einen Controlversuch fand das obige Resultat Bestätigung.

Es ist dies zugleich ein nochmaliger Beweis, dass die angewendeten Agentien vollständig rein waren.

b. Verhalten des Eiweisses in den Zuckerrüben.

Nachstehende Versuche sind im December 1864 ausgeführt worden. Die Rüben entstammten natürlich der letztvergangenen Ernte. Ein Exemplar lieferte das Material zu allen Bestimmungen.

Es enthielten:

1) 4 Grm. Rüben in dünne Scheibchen geschnitten:
1,5 C.C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,168 Proc.

2) 4 Grm. Rübenbrei, durch Zerreiben eines Theils der Rübe, auf einem gewöhnlichen Reibeisen erhalten:
1,5 C.C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,168 Proc.

Beide Bestimmungen ergaben hiernach durchaus gleiche Resultate, und hat die vollständigere Zerkleinerung der Substanzen keinen Einfluss ausübt.

3) 4 Grm. desselben Rübenbreies, der oben zur Anwendung gekommen, waren sofort nach dem Zerreiben mit wässerigem Alkohol übergossen worden und blieben mehrere Tage einer Maceration unterworfen. Hiernach wurde das Gemenge einige Augenblicke siedend erhalten und Sorge getragen, dass kein Ammoniak entweichen konnte. Es war dies durch Vorschlagen von Normalschwefelsäure, die dann gleich bei der eigentlichen Bestimmung zu benutzen, leicht zu erreichen. Für den Fall dass sich durch die Behandlung des Rübenbreies mit wässerigem Alkohol etwas Eiweiss gelöst, so musste dieses beim Kochen natürlich wieder ausgeschieden werden, und das Filtrat ist wohl als frei von Eiweiss zu betrachten. Das so vom Eiweiss befreite Filtrat gab:

1,5 C.C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,168 Proc.

Trotz dem Entfernen des Eiweisses hatte sich also der Gehalt von Ammoniak und Salpetersäure durchaus nicht verringert, sondern ergab sich als eben so hoch, wie bei der früheren Bestimmung.

Zur Bestätigung dieses Resultates wurde nun auch der nach dem Ausziehen des Rübenbreies mit verdünntem Spiritus gebliebene Rückstand: Eiweiss, Stärke, Cellulose etc. enthaltend, derselben Behandlung wie das Filtrat ausgesetzt, und keine Spur von Ammoniak oder Salpetersäure erhalten.

4) 4 Grm. der ganzen Rübe wurden mit Wasser 4 Tage in Berührung gelassen, dann filtrirt, das Filtrat durch Kochen vom Eiweiss befreit und der Destillation unterworfen.

Es enthielt:

1,5 C.C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,084 Proc.

Aus der ganzen Rübe hatte sich alles Ammoniak ausziehen lassen, nicht aber alle Salpetersäure. Das entfernte Eiweiss hatte auch hier keine Verminderung des Ammoniakgehaltes zur Folge.

Sämmtliche Versuche ergeben demnach einen gleichen Gehalt an Ammoniak und auch mit Ausnahme des letzten von Salpetersäure. Gleichgültig war es, ob die betreffende Pflanzensubstanz ganz oder zerrieben, im unveränderten Zustande, oder nur der alkoholische, bezügliche wässerige Auszug zur Untersuchung benutzt wurde, und endlich, ob das in der zu verarbeitenden Substanz enthaltene Eiweiss vor dem Behandeln mit Kali ausgeschieden wurde oder nicht.

Rechnet man die hier erhaltenen Beweise zu den in den früheren Arbeiten angegebenen, so dürfte es wohl als bewiesen betrachtet werden, dass die geringe Menge von

Eiweiss, die in der zu jedem Versuch verwendeten Substanz enthalten sein kann, keinen Einfluss auf die Richtigkeit der erhaltenen Resultate auszuüben vermag.

A. Ausführung der Versuche mit Zwiebeln in wässeriger Lösung.

Wie schon oben erwähnt, sollten die Pflanzen gezogen werden in Lösungen, die theils nur Ammoniaksalze, theils nur salpetersaure Salze und theils ein Gemisch von beiden Salzen enthielten.

Die Versuche selbst wurden nach der bekannten Art und Weise ausgeführt, also die Zwiebeln so lange mit destillirtem Wasser in Berührung gelassen, bis sie reichliche Wurzeln gebildet und nachdem dies geschehen, auf durchlöcherte Pappdeckel in der Art gesetzt, dass sich die Wurzeln in den Flüssigkeiten befanden.

Zu der Lösung, die nur Ammoniaksalze enthielt, wurde ausserdem genommen:

KO, SO^3 = 10,0 Grm.
H^4NCl = 18,39 „
MgO, SO^3 = 14,15 „
CaO, CO^2 = 11,49 „

zu der nur salpetersaure Salze enthaltenden Lösung:

KO, NO^5 = 10,00 Grm.
MgO, SO^3 = 12,20 „
CaO, NO^5 = 16,25 „

Die Concentration der Lösungen betrug 2 Grm. dieser Gemische pro Mille. Die Lösung für die vereinten Nährstoffe enthielt gleiche Theile von beiden. Sämmtliche Lösungen bekamen einen Zusatz von phosphorsaurem Eisenoxyd. In den Gläsern selbst wurden die Lösungen öfters erneuert.

Von den zu den Versuchen verwendeten Zwiebeln wurden erst mehre im unveränderten Zustande untersucht und die Menge des vorhandenen Ammoniaks und der Salpetersäure bestimmt. Drei Exemplare derselben enthielten im Juli:

I. in 4 Grm. = 1,5 C. C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure = 0,079 Proc. H^3N und 0,168 Proc. NO^5.
II. in 4 Grm. = 1,0 C. C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5.
III. in 4 Grm. = 1,0 C. C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5.

Von den drei hier untersuchten Zwiebeln zeigen zwei einen vollständig gleichen Gehalt und können die Zahlen immerhin als Anhaltepuncte bei Beurtheilung derjenigen Mengen von Ammoniak und Salpetersäure, die in den zu den Versuchen selbst genommenen Zwiebeln vorhanden gewesen, dienen, da diese selbst natürlich nicht bestimmt werden können.

Am 1. Juli wurden nun gesund und kräftig aussehende Zwiebeln in, auf gewöhnliche Art gereinigten und mit destillirtem Wasser befeuchteten Quarzsand gesetzt. Nach drei Tagen hatten sie sich bereits so weit entwickelt, dass sie in die Gläser gebracht werden konnten. In diesen entwickelten sie sich anfangs gleich gut und kräftig. Später indess blieben diejenigen, die nur in Ammoniaksalze enthaltende Lösung gesetzt worden waren, den andern gegenüber, in ihrem Wachsthum zurück und gingen mehrere derselben ganz ein, während diejenigen in salpetersaure Salze enthaltender Lösung eben so kräftig gediehen, wie die in einer Lösung von beiden Salzen sich befindenden.

Mitte August, also nach circa sechswöchentlichem Wachsthum, mussten die Versuche unterbrochen werden und enthielten:

1. Zwiebeln aus salpetersaure Salze enthaltender Lösung:
in 2 Grm. Wurzeln = 0 Ammoniak und 1,5 C.C. Salpetersäure = 0 H^3N und 0,506 Proc. NO^5.
in 4 Grm. Zwiebel = 0 Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0 H^3N und 0,084 Proc. NO^5.
in 4 Grm. Schlotten = 0,5 C.C. Ammoniak und 0 Salpetersäure = 0,026 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

waren, die Menge der Salpetersäure in der Zwiebel zu erhöhen, eben so wenig vermochten Ammoniaksalze die Menge des Ammoniaks zu vergrössern. Die mit letzten Salzen in Berührung gewesene Zwiebel enthielt 0,053 Proc., die Blätter 0,106 Proc. H^3N. Früher untersuchte, im Gartenboden gewachsene, enthielten in den Zwiebeln 0,106 Procent, in den Blättern 0,079 Proc. H^3N. Die zu den Versuchen verwendeten 0,053 Proc. Der Ammoniakgehalt ist also durchaus nicht erhöht worden.

Die Blätter sämmtlicher Zwiebeln enthalten Ammoniak und keine Salpetersäure. Auch diejenigen von den Zwiebeln, die nur mit Salzen der letzteren Säure in Berührung gewesen. Die Wurzeln enthalten alle mehr von den betreffenden Substanzen, als die übrigen Theile. Dass auch die Wurzeln der Zwiebeln Salpetersäure enthalten, welche nur mit Ammoniaksalzen in Berührung gewesen, beweist, dass Ammoniak wirklich in Salpetersäure umgewandelt worden ist.

Es ist ferner schon erwähnt worden, dass die Zwiebeln, von denen einige zu den Versuchen in Anwendung gekommen waren, im Juni zur Zeit ihrer Verwendung Salpetersäure enthielten. Im vorhergehenden Herbst hatten dieselben durchaus keine Salpetersäure gezeigt. Die damals nicht verbrauchten waren ruhig an einem vollständig trockenen Orte liegen geblieben und hatten sich bei ihrer abermaligen Verwendung zu den Vegetationsversuchen äusserlich durchaus nicht verändert, enthielten aber trotzdem Salpetersäure, wie schon oben angegeben. Im October wurden nun abermals von denselben Zwiebeln, die ebenfalls keine Veränderung erkennen liessen, einige untersucht und sie ergaben:

I. in 4 Grm. = 1,0 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.
II. in 4 Grm. = 1,5 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,079 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.
III. in 4 Grm. = 1,5 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,079 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

Sämmtliche hier untersuchte Zwiebeln enthalten keine Salpetersäure und hatte sich also die im Sommer vorhandene wiederum zersetzt.

Wenn nun die weiter oben angeführten Resultate zu dem Schluss berechtigten, dass die im Sommer in den Zwiebeln anwesende Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks entstanden ist, so dürfte die Thatsache, dass die Zwiebeln auch Salpetersäure erzeugen, wenn ihnen die Bedingungen zum Wachsthum entzogen sind und sie äusserlich keine Lebenserscheinung zeigen, ebenfalls zu Gunsten der obigen Annahme sprechen.

Nach den zuletzt angeführten Resultaten muss aber auch der Zwiebel das Vermögen zugeschrieben werden, die gebildete Salpetersäure wiederum in andere Stoffe überzuführen, denn im Herbst ist keine mehr vorhanden und kann dies ebenfalls geschehen, wenn der Zwiebel die Bedingungen zum Wachsthum entzogen werden. Dieses Zersetzungsproduct kann sehr wohl Ammoniak sein, da die Pflanzen überhaupt reducirende Eigenschaften besitzen, ob es aber in der That der Fall, wird sich äusserst schwer beweisen lassen.

Wohl aber wird es dadurch, dass die im October untersuchten Zwiebeln mehr Ammoniak enthalten, als die im Juni und dass dieses Plus vollständig gedeckt wird, wenn man die im Juni anwesende Salpetersäure in Ammoniak umrechnet; z. B. enthielt eine Zwiebel im Juni 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5. 0,084 NO^5 entspricht 0,026 H^3N.

Im October enthielt eine Zwiebel 0,079 Proc. H^3N und keine NO^5, also gerade 0,026 Proc. H^3N mehr, so viel als aus der fehlenden NO^5 entstanden sein musste.

Bei drei untersuchten Zwiebeln trifft dies zweimal genau.

B. Ausführung der Versuche mit Erbsen, Pisum sativum, in Boden mit absorbirbaren Nährstoffen.

Im Anschluss an die vorhergehenden Versuche und aus denselben schon angeführten Gründen unternahm ich

		Ammoniak	Salpetersäure
Nro. I.	= 2,5 C.C. H^3N u. 2,0 C.C. NO^5	= 0,096	u. 0,245 Prc.
„ II.	= 2,5 „ „ „ 1,0 „ „	= 0,212	„ 0,270 „
„ III.	= 3,5 „ „ „ 1,5 „ „	= 0,158	„ 0,216 „

Das auffallendste und sofort in die Augen fallende Ergebniss dieser Bestimmungen ist jedenfalls der hohe Salpetersäuregehalt der Pflanze II., die nur mit Ammoniaksalzen gedüngt worden war und der höher ist, als bei den beiden übrigen, denen salpetersaure Salze gegeben wurden. Ganz dieselbe Erscheinung trat schon früher bei den Zwiebeln auf.

Zu gleicher Zeit mit den obigen Versuchen wurden hier noch andere Arbeiten, ebenfalls mit Erbsen, aber aus anderen Gründen unternommen. Es sollte die Frage beantwortet werden, wie verhalten sich phosphorsäurehaltige Düngemittel zur Cultur der Erbsen. (Die Resultate dieser Untersuchung werden in einem der nächsten Hefte erscheinen.)

Zu diesem Zweck wurden Erbsen in mit Torf gefüllten Kästen gezogen. Es sind hierzu vier grössere Kästen benutzt worden, die 1,35 Meter lang, und 1,08 Meter breit waren. Der eine enthielt eine starke Düngung von Guano, der zweite von Knochenmehl und der dritte von Superphosphat. Der vierte Kasten blieb ohne Düngung. Da eine Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure in diesen Pflanzen die vorigen Versuche uns vervollständigen konnte, so wurden sie zu gleicher Zeit und in derselben Weise, wie die vorigen ausgeführt, am 6. Juni aus jedem Kasten ein Exemplar mit den Wurzeln genommen und als ganze Pflanze der Untersuchung unterworfen. Obgleich diese Pflanzen nur wenige Tage älter waren, so zeigten sie doch eine ungleich normalere und kräftigere Entwickelung aller ihrer Theile, als die vorigen, sogar diejenigen, die ohne Düngung geblieben, übertrafen dieselben bei weitem an Kraft und Grösse. Der Kürze halber bezeichne ich den Guano enthaltenden Kasten mit Nro. IV., den Knochenmehl enthaltenden mit Nro. V.,

den Superphosphat enthaltenden mit Nro. VI. und den ohne Düngung mit Nro. VII.

Die aus IV. genommene Pflanze wog = 9,40 Grm.
„ „ V. „ „ „ = 16,80 „
„ „ VI. „ „ „ = 7,40 „
„ „ VII. „ „ „ = 7,60 „

Aus jedem Kasten war ein möglichst kräftig und üppig entwickeltes Exemplar genommen worden, und enthielten die Pflanzen aus:

	Ammoniak	Salpetersäure
No. IV. = 7,5 C.C. H^3N u. 3,0 C.C. NO^5	= 0,135	u. 0,172 Prc.
„ V. = 7,5 „ „ „ 3,0 „ „	= 0,075	„ 0,096 „
„ VI. = 2,5 „ „ „ 1,0 „ „	= 0,057	„ 0,073 „
„ VII. = 4,0 „ „ „ 1,0 „ „	= 0,089	„ 0,073 „

Die Menge des Ammoniaks und der Salpetersäure ist demnach in der Erbsenpflanze durch den Guano, als ein Stickstoff enthaltendes Material, wesentlich erhöht worden. Diese Erhöhung hatte aber durchaus keine kräftige Entwickelung der Pflanzen zur Folge, da sich jetzt schon und noch mehr in der weiteren Ausbildung die mit Phosphaten gedüngten Erbsen durch ein kräftigeres und viel üppigeres Gedeihen den anderen gegenüber auszeichneten.

Vergleicht man ferner die hier erhaltenen Zahlen mit denjenigen der Pflanzen aus den Kasten I., II. und III., so findet sich, dass die angewendeten Salzmischungen die Aufnahme einer bei weitem grösseren Quantität von Ammoniak und Salpetersäure durch die Pflanzen veranlassten, wie die zuletzt genannten Düngemittel. Es ergiebt sich aber auch, dass die Pflanzen um so dürftiger und schwächer werden, je mehr sie davon enthalten und dass diejenigen, welche den geringsten Gehalt zeigen, die am kräftigsten und üppigsten vegetirenden sind.

Im Verlauf der weiteren Entwickelung der Pflanzen blieben diejenigen in den Kasten I., II. und III. im Vergleich zu den übrigen auffallend zurück.

Dieses Zurückbleiben war so auffallend, dass ich ein gänzliches Eingehen befürchtete, und am 15. Juni in jeden Kasten noch etwas Superphosphat brachte. Eine augenscheinliche Besserung der Vegetation trat indess hierauf nicht ein, wohl aber begannen die Pflanzen zu blühen und Schoten anzusetzen. Am dürftigsten erschienen die Pflanzen in II. Die meisten von ihnen gingen vollständig ein, und nur zwei erzeugten ausgebildete, keimungsfähige Samen.

Diejenigen in III. waren kaum besser. Die meisten gingen ebenfalls ein und es blieben nur 4 Pflanzen übrig, von denen 3 keimungsfähige Samen hervorbrachten. In I. dagegen erschienen die Pflanzen weit kräftiger, aber lange nicht so kräftig, wie diejenigen in dem Torf, der gar keine Düngung erhalten. Sieben von ihnen lieferten normal ausgebildete Samen.

Am 27. Juli wurde zur Ernte geschritten, und ergab No. I. 17,80 Grm. lufttrockene Schoten. Diese bestanden aus 10 Grm. Hülsen und 7,80 Grm. Samen.

No. II. 7,30 Grm. lufttrockene Schoten, bestehend aus 4,50 Grm. Hülsen und 2,80 Grm. Früchten. No. III. 6,90 Grm. Schoten. Sie bestanden aus 4,40 Grm. Hülsen und 2,5 Grm. Früchten. Auf Hundert berechnet enthalten demnach die Schoten von den Pflanzen aus:

No. I.	No. II.	No. III.
56,17 Hülsen,	61,65 Hülsen,	63,7 Hülsen,
43,83 Samen,	38,35 Samen,	36,3 Samen.

Die salpetersauren Salze haben also immer noch den günstigen Erfolg gehabt und zwar nicht nur in Beziehung auf den Ertrag an Schoten, sondern auch auf das Verhältniss zwischen Samen und Hülsen. Die ungünstigen Erfolge, die durch die Ammoniaksalze erzielt, sind durch die salpetersauren Salze durchaus nicht verbessert worden, im Gegentheil haben die vereinigten Salze einen noch geringeren Nutzen gebracht. Sämmtliche geerntete Samen wurden sofort zur Untersuchung verwendet und waren enthalten in denjenigen aus dem Kasten:

				Ammoniak	Salpetersäure
No. I.	= 3,0 C.C. H^3N	u. 6,5 C.C. NO^5	=	0,068	u. 0,468 Prc.
„ II.	= 2,5 „ „ „	2,5 „ „	=	0,177	„ 0,526 „
„ III.	= 2,5 „ „ „	2,5 „ „	=	0,190	„ 0,613 „

Dieselbe Erscheinung, die bei den jungen Erbsenpflanzen und Zwiebeln bemerkt wurde, tritt auch bei dem Samen wieder auf, nämlich die bedeutende Menge von Salpetersäure in den nur mit Ammoniaksalzen in Berührung gewesenen Pflanzen.

Sie ist auch hier grösser, als bei den Pflanzen, die salpetersaure Salze als Düngemittel erhalten hatten.

Ueber die weitere Entwickelung der Erbsen in den Kästen, welche Guano, Knochenmehl und Superphosphat erhalten hatten, sei hier nur bemerkt, dass sich die mit Knochenmehl und Superphosphat gedüngten vortheilhaft auszeichneten, die anderen überflügelten und einen höheren Ernteertrag lieferten. Von den völlig reifen lufttrockenen Erbsen wurden zu jeder Untersuchung 4 Grm. verwendet und enthielten diese, aus dem Kasten:

				Ammoniak	Salpetersäure
No. IV.	= 1,5 C.C. H^3N	u. 3,0 C.C. NO^5	=	0,063	u. 0,405 Prc.
„ V.	= 2,5 „ „ „	2,5 „ „	=	0,106	„ 0,405 „
„ VI.	= 1,5 „ „ „	1,5 „ „	=	0,063	„ 0,202 „
„ VII.	= 2,06 „ „ „	0 „ „	=	0,085	„ 0 „

Vergleichen wir diese Zahlen mit denjenigen der Erbsen aus den Kasten I., II. und III., so ergiebt sich durchschnittlich eine geringere Menge von Ammoniak und Salpetersäure, wie bei denjenigen Erbsen, die mit Ammoniak- und salpetersauren Salzen in Berührung gewesen. Am auffallendsten bei der Salpetersäure. Sämmtliche Erbsen aus den drei ersten Kästen enthalten mehr davon. Am meisten stimmt noch der Gehalt der Erbsen aus dem Kasten I., der nur salpetersaure Salze enthielt, mit dem letzteren überein, und zwar mit denen, die mit Guano gedüngt worden waren.

Es ist schon erwähnt worden, dass die Pflanzen einen

um so geringeren Ernteertrag geliefert hatten, je mehr sie von beiden oft genannten Stickstoffverbindungen enthielten. Die nur mit Phosphaten gedüngten Erbsen lieferten nicht nur den höchsten Ernteertrag, sondern zeigten auch das üppigste Wachsthum. Es muss allerdings hierbei berücksichtigt werden, dass die Torferde selbst namhafte Mengen von Ammoniak und Salpetersäure enthielt.

Fassen wir nun die Resultate der gesammten Untersuchungen kurz zusammen, so ergiebt sich zunächst ein abweichendes Verhältniss zwischen Zwiebeln und Erbsen.

Bei den ersteren konnte der Gehalt an Ammoniak und an Salpetersäure durch betreffende Salzgemische nicht erhöht werden. Die Salpetersäure, die sie im Sommer zeigen, ist durch Oxydation des Ammoniaks entstanden und es ist wahrscheinlich, dass sie im Herbst durch Reduction wieder in Ammoniak umgewandelt wird. Dass sie keine Salpetersäure aufzunehmen vermögen, zeigen die Zahlen deutlich. Während die Wurzeln, auch von den Zwiebeln, die nur in Ammoniaksalz enthaltender Lösung gewachsen waren, 0,5 und 0,3 Proc. NO^5 enthalten, ergaben die Zwiebeln nur 0,084 Proc., dieselbe Menge, die ursprünglich in ihnen enthalten war.

Die Erbsen dagegen sind im Stande, sowohl Ammoniak, als auch Salpetersäure im Verlauf ihrer Entwicklung aufzunehmen und zwar mehr, als zu ihrem Gedeihen nöthig. Bei allen Versuchen ergiebt sich, dass, je grösser die Menge des vorhandenen Ammoniaks und der Salpetersäure ist, um so schlechter das Wachsthum der Pflanzen erscheint und um so geringer der Ernteertrag an vollständig ausgebildeten keimungsfähigen Samen ist.

Diejenigen, welche in mit salpetersauren Salzen gedüngten Torf gewachsen waren, hatten einen dreimal grösseren Ernteertrag geliefert, als die, in mit Ammoniaksalzen behandeltem Boden. Die Düngung mit den vereinigten Salzen hatte keinen grösseren Ertrag zur Folge, als diejenige mit nur Ammoniaksalzen.

Die mit salpetersauren Salzen gedüngten Erbsen und Zwiebeln enthielten Ammoniak, die mit Ammoniaksalzen behandelten Salpetersäure und zwar mehr, als die Vorigen. Es ist dies wohl ein Beweis, dass das Ammoniak in Salpetersäure übergeführt worden ist und dürfte nicht unwesentlich für die Knop'sche Ansicht sprechen.

Ueber das Gedeihen der Chinabäume in Ostindien.

Vor etwa sechs Jahren machte die englische Regierung den dankenswerthen Versuch, eine Species des Cinchona-Baumes, der die Chinarinde und das Chinin liefert, von Bolivia nach Indien zu verpflanzen. Wir erfahren nun aus dem „Friend of India" vom 18. December v. J., dass kürzlich ein Bericht über das Gedeihen dieser Pflanzungen in Ceylon veröffentlicht wurde, welcher den Versuch als vollkommen gelungen hinstellt. Die Pflanze hat sich gut acclimatisirt und soll an Gehalt die guten südamerikanischen Sorten noch übertreffen. Man kann Streifen der Rinde von dem lebenden Baume ablösen, ohne seinem Wachsthum zu schaden, wenn man in der richtigen Weise verfährt. Es wird erwartet, dass die rothe indische Rinde einen eben so hohen Preis erreichen wird, wie die Calisaya-Rinde von Bolivia, nämlich 4 Schilling das Pfund. Nach einer Schätzung ist die Zahl der Pflanzen in Ceylon 550,000 und in den Nilgherri-Bergen, auf der Westküste von Madras, beträgt sie 776,000. Da sich jetzt auch die Privatspeculation mit dem Anlegen solcher Pflanzungen beschäftigt, so hofft man auf eine reiche Ausbeute für die Zukunft und hat nicht mehr nöthig, mit Besorgniss der allmäligen Ausrottung der werthvollen Pflanze in Südamerika entgegen zu sehen. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

III. Monatsbericht.

Sal Ammoniacum boraciticum (Boracitsalmiak).

Diese angebliche chemische Verbindung ist von Becker in Mühlhausen bei Steinbeschwerden und Nierenkoliken sehr empfohlen worden, auch bei Blasenkatarrh (s. *Memorabilien, Lief. 12. 1864*). Er hält dieses Salz für ein Aequivalent des Präparats, welches van Helmont aus dem Ludus (Spielstein) bereitete. Da Becker so vorzügliche Heilerfolge damit erzielte, so dürfte der Boracitsalmiak Beachtung finden und bald zu einem pharmaceutischen Gegenstande werden. Nach Becker's Forschung ist der *Ludus* des Paracelsus nichts anderes als Boracit gewesen und er findet die Beschreibung, welche Helmont von der Zubereitung des *Ludus* giebt, bestätigt, wenn man borsaure Magnesia mit Chlorammonium behandelt. Becker sagt: Da in dem Geheimmittel der Boracit das Wesentliche, aber das geheime Auflösungsmittel (Alkahest) nicht bekannt ist, so unternahm Gräger Versuche, um auf andere Weise die Auflösung zu bewirken. Er stellte dann künstlich borsaure Magnesia dar. Wenn man Auflösungen von Borax und schwefelsaurer Magnesia zusammen zum Kochen erhitzt, so schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches wasserhaltige borsaure Magnesia ist, und aus 33,18 Magnesia, 18,67 Borsäure und 48,15 Wasser besteht. Dieses Salz löst sich in 50 Th. kalten Wassers auf. Wird diese Lösung gekocht, so trübt sie sich und es fällt borsaure Magnesia nieder. Leichter erfolgt die Auflösung bei einem Zusatz von Salmiak, wobei sich fortwährend Ammoniak entwickelt. Beim Verdunsten krystallisirt daraus allmälig ein Salz in unbestimmter Form. Wird dieses Salz in kaltem Wasser gelöst, so trübt sich die Flüssigkeit im ersten Augenblick, aber dann erfolgt auch sofort die Lösung. Beim Erhitzen fällt daraus keine borsaure Magnesia nieder. Das Salz hat folgende Zusammensetzung:

32,89 Borsäure
40,11 Chlor (wohl Chlorwasserstoff? H.)
14,29 Ammoniak
2,61 Talkerde
10,10 Wasser

100,00.

Nach Hager würde sich die Darstellung des Beckerschen *Sal Ammoniacum boraciticum* auf die Mischung von circa 50 Th. Salmiak, 60 Th. krystallisirte Borsäure und 10 Th. krystallisirte Chlormagnesium, Auflösung der Mischung und Eindampfen derselben zur Trockne reduciren lassen.

Die Wirkung des Mittels beruht in der Borsäure, welche keine Veränderung im menschlichen Körper auf den Secretionswegen erleidet und daher zersetzend auf harnsaure und phosphorsaure Salze wirken kann. Die Borsäure hat bis jetzt eine hierher zielende Anwendung nicht gefunden, dagegen ist der Borax in früherer Zeit von Wetzler und Wurzer als ein kräftiges, Harnsteine auflösendes Mittel empfohlen worden, was man später vergessen zu haben scheint. (*Pharmac. Centralh. 10. 1855.*)

B.

Trennung des Cers von Lanthan und Didym.

O. Popp giebt hierzu folgendes Verfahren an Man versetzt die neutrale Lösung der drei Ceritoxyde mit essigsaurem Natron und leitet bis zum Ueberschuss Chlor hinein. Dann erhitzt man die Flüssigkeit, die nun eine gelbe Farbe angenommen hat, zum Kochen und erhält sie einige Zeit darin, wodurch alles Cer, frei von Lanthan und Didym, als hellgelber Niederschlag ausgeschieden wird. Dieser wird noch siedendheiss auf einem Wasserbadtrichter schnell abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat darf nur eine reine Didymfarbe zeigen und muss beim Erhitzen keine Trübung geben, in welchem Falle noch Cer zurückgeblieben sein würde. — Dies Verfahren kann auch dahin abgeändert werden, dass man die neutrale Lösung der Ceritoxyde mit einer genügenden Menge essigsauren Natrons und einem Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron vermischt und einige Zeit kocht.

Der erhaltene hellgelbe Niederschlag ist sehr hydratisch und trocknet unter starkem Schwinden auf dem Filter zu einer bräunlich-gelben, durchscheinenden Masse

und 1864 beträgt der Preisunterschied 14 Lstrl. pr. Tonne. Die 15,047 Tonnen Zinkerz, meist Zinksulfid, welche im Jahre 1864 gewonnen wurden, gaben 4040 Tonnen Zink. Wir übergehen die einzelne Aufzählung der geringen Quantitäten Braunstein, Wolfram, Arsenik, Baryt, und erwähnen nur noch das edelste der Metalle, welches von fünf Walisischen Minen in Merionethsire geliefert wird; 2887 Unzen Gold, im Werthe von 9,991 Lstrl., wurden aus 2336 Tonnen goldhaltigen Quarzes geschieden. Der Gesammtwerth der aus den Erzen gewonnenen reinen Metalle aller Art summirt sich auf 15,281,885 Lstrl.; fügen wir hinzu 1,500,000 Lstrl. als den Werth der ausser den Kohlen producirten erdigen Mineralien und 23,197,968 Lstrl. für die Kohlenausbeute, so erhalten wir die oben genannte Summe von 39,979,857 Lstrl., als die Vertreterin der im Jahre 1864 an die Oberfläche geförderten mineralischen Schätze des Vereinigten Königreiches. (*Magd. Ztg. 1865.*) *B.*

Ein vorhomerischer Fall von zwei Meteoreisenmassen bei Troja.

Darüber äussert sich W. Haidinger: Was wir als Ergebniss der Aufmerksamkeit W. H. Miller's für classische Studien und für die Interessen der Meteoritenforschung in denselben ansetzen dürfen, ist, glaube ich, Folgendes:

1) Ein Fall von zwei Meteoreisenmassen war zur Zeit Homer's — nach den mancherlei Ansichten zwischen 1105 und 850 vor unserer Zeitrechnung — allgemein bekannt. Er war wohl auch damals schon uralt, weil ihn der Dichter zu einem poëtischen Bilde aus fabelhafter Zeit lange vor dem trojanischen Kriege, dessen Schluss durch die Eroberung und Zerstörung der Stadt Troja man in die Jahre 1184 oder 1127 vor unserer Zeitrechnung setzt, mit einigem Grunde benutzen konnte. Auch Heyne führt diese Stelle auf uralte Mythen zurück.

2) Diese Meteoreisenmassen wurden bis in die erste Zeit des zweiten Jahrtausends unserer Zeitrechnung gezeigt und von vielen ihr Ursprung aus einem Falle aus der Luft angenommen.

3) Die zwei homerischen, von Miller wieder der Aufmerksamkeit gewürdigten Verse sind gewiss so alt, als die übrigen begleitenden Theile der Ilias durch den inneren Zusammenhang mit dem Ganzen.

4) Der Umstand, dass die Verse nicht für echt gehalten wurden, beruhte auf dem Zweifel an dem Ungewöhnlichen und Wunderbaren von Meteoritenfällen, der sich bis in die neuesten Zeiten erhielt, bis endlich die Literatur der Chroniken, der einzelnen Quellen, Bäche und Flüsse derselben, sich in das Meer der Weltliteratur ergossen hatte und in dieser endlich die Wahrheit Siegerin blieb.

Es ist gewiss nicht überflüssig, die betreffende Stelle der Ilias herzusetzen. Here hatte, mit Aphroditens Gürtel geschmückt, den Zeus auf dem Ida eingeschläfert, die Danaer waren im Vortheil, die Troer flohen. Nun erwacht Zeus:

„Denkst du nicht, wie du hoch herschwebtest und an die Füss' ich
Zween Ambosse gehängt und ein Band um die Hände geschürzet
Golden und unzerbrechlich? Aus Aetherglanz und Gewölk her
Schwebtest du; ringsum traurten die Ewigen durch den Olympos.
Doch nicht wagte zu lösen ein Nahender: wen ich erhaschte,
Schleudert ich mächtig gefasst von der Schwell' ab, dass er hinunter
Fuhr' zu der Erd' ohmächtig; auch so verliess mir den Geist nicht
Endlos tobender Schmerz um den göttergleichen Herakles,
Den mit dem Boreas du, des Orkans Göttinnen erregend,
Sendetest durch Einöden des Meers, arglistigen Herzens,
Und ihn endlich in Kos volkblühende Insel verschlugest;
Doch ihn führt' ich von dannen zurück und bracht' ihn in Argos
Rosse nährendes Land nach mancherlei Kämpfen des Elends.
Dann dir erst löst' ich die Füsse, die Klumpen aber nach Troja
Warf ich hinab, noch spätern Geschlechtern die That zu verkünden.
Dessen erinner' ich dich, dass hinfort du entsagest dem Truge."
u. s. w.

Kaum darf man annehmen, dass Homer ein solches Bild, das Schweben in Aether und Wolken, erdacht hätte, wäre ihm nicht der Fall der beiden Eisenmassen (der Ambosse von oben", vom Himmel herabgefallen) bekannt gewesen, an welche er seine Darstellung anschliessen konnte, wie denn die Angaben von Gegenständen, die vom Himmel fielen, sich vielfach in den ältesten Mythen finden. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Cl. . Bd. 3. u. 4. Heft. II. Abth. S. 288—295.*)

H. Ludwig.

Meteoriten von Taltal in Chile.

Nach J. Domeyko finden sich ausser den bekannten Meteoreisenmassen aus der Wüste Atacama in der

Saale, von H. Laspeyres. Nach demselben enthält die dunkelgraugrüne Grundmasse dieses Porphyrs: 3,057 Proc. Eisenoxydul neben geringen Spuren von Eisenoxyd. Dieses Oxydul muss, da es nicht frei im Gesteine sein kann, an Kieselsäure gebunden sein. Bei den Wassergehaltbestimmungen durch den Glühverlust in offenen Gefässen, welche man mit solchen Silicaten anstellte, die das Eisen als Oxydul enthalten, glaubte man bisher, dass nur eine geringe Menge Oxydul sich oxydire, so dass durch die Sauerstoffaufnahme die Richtigkeit der Glühverlustbestimmung nicht beeinträchtigt werde. Indess überzeugte sich Laspeyres durch zwei Parallelversuche, in welchem einmal das Wasser durch den Verlust, das andere Mal durch Aufsaugen in einem Calciumrohre bestimmt wurde, dass auf diese Weise beträchtliche Fehler entstehen können. Der Glühverlust von 1,865 bei 100° getrocknetem Gesteinpulver betrug im Mittel 0,011 Grm. Dagegen ergab dieselbe Menge 1,865 Grm. bei der directen Wasserbestimmung eine Gewichtszunahme des Calciumrohres um 0,0195 Grm. Zieht man beide Bestimmungen von einander ab, so erhält man 0,0085 offenbar als Gewicht des während des Glühversuchs aufgenommenen Sauerstoffs. Diese Annahme wurde durch das Aussehen des Gesteins bestätigt, das bei der qualitativen Analyse keine Spur von Oxydul, sondern nur Oxyd entdecken liess. Dieses Eisenoxyd ist nicht mehr an Kieselsäure gebunden, sondern durch das oxydirende Glühen von dieser frei geworden. Glüht man nämlich das rothe Gesteinpulver zwischen Chlorcalciumröhren in einem Strom trocknen Wasserstoffs, so wird das Pulver nicht nur wieder graugrün, sondern viel dunkler als das ursprüngliche Pulver; in dem zweiten Calciumrohre wird Wasser aufgenommen und das Glühproduct entwickelt mit Salzsäure Wasserstoff. Durch das Reductionsschmelzen ist daher das Eisenoxyd nicht blos zu Oxydul, sondern zu Metall reducirt worden, was nur bei freiem Oxyd, nicht bei kieselsaurem stattfinden kann. Indess liess sich bei dem einen Versuche, den Laspeyres anstellte, eine vollständige Reduction alles Eisenoxyds nicht nachweisen. Gesetzt jedoch, wiederholte Versuche hätten dargethan, dass durch Glühen im Wasserstoffstrome unter gewissen Bedingungen alles Oxyd zu Metall reducirt werden könnte, so liesse sich in Verbindung mit der Thatsache, dass kieselsaures Eisenoxydul beim Glühen im Sauerstoffstrome vollständig in Kieselsäure und Eisenoxyd zerlegt wird, ein Verfahren begründen, selbst in einem durch Salzsäure unaufschliessbaren Sili-

catgesteine die Oxydationsstufen des Eisens genau zu bestimmen. Man hätte einfach nur in einem Versuche die Menge des beim Glühen aufgenommenen Sauerstoffs zu bestimmen, und sodann durch einen zweiten Glühversuch im Wasserstrome aus dem gebildeten Wasser die Gesammtmenge des Eisens zu berechnen, um die für obige Fragen nothwendigen Daten festzustellen. Diese Methode auszuarbeiten, überlässt wegen Mangels an Zeit Laspeyres den Versuchen Anderer. (*Journ. f. prakt. Chem. 1865. Bd. 94.*) *B.*

Ueber die genaue Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten.

Mitscherlich hat die zur Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst übermangansauren Kalis bei Silicaten gebräuchliche Methode dahin modificirt, dass er die durch Erhitzen mit Salzsäure nicht hinreichend zersetzbaren Mineralien direct mit bis zu einem gewissen Grade verdünnter Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 220° bis 240° erhitzt und dadurch aufschliesst, während man sonst die Mineralien mit Borax schmolz und dann die Schmelze in Salzsäure löste. Bei Anwendung dieser Modification hat Mitscherlich in vielen Fällen einen höheren Eisenoxydulgehalt gefunden als andere Analytiker. Um zu unterscheiden, ob in der Methode die Ursache dieser Abweichungen zu suchen sei, hat Th. Scherer nach der von ihm selbst früher benutzten Aufschiessungsmethode Eisenoxydulbestimmungen vorgenommen, welche auch Mitscherlich benutzt hat; er überzeugte sich jedoch bald, dass, obwohl die Mineralien von gleicher Fundstätte waren, doch hierbei Umstände in Frage kommen, welche jeden genauen Vergleich verhindern. Diese sind: Schwankungen der relativen Gewichtsmengen des Eisenoxyduls und der damit isomorphen Basen; verschiedene Zustände der Frische in den betreffenden Exemplaren; verschiedener Genauigkeitsgrad der beiden Methoden; mehr oder weniger rationelle und sorgfältige Art, auf welche die Methoden ausgeführt und gehandhabt werden. Es musste demnach zur Entscheidung der Frage ein anderer Weg eingeschlagen werden, bei welchem alle unbekannten Grössen zufälliger Mitwirkung eliminirt waren. Zu diesem Zwecke wurde von einem Krystalle des schwarzen Glimmers aus der Breviger Gegend, welcher sich besonders dazu eignet, 23 Grm. auf

verschiedene Weise aufgeschlossen. Die Aufschliessungen geschahen: 1) durch Salzsäure, 2) durch verdünnte Schwefelsäure, 3) durch Zusammenschmelzen mit Borax in einer Kohlensäureatmosphäre und Auflösen der geschmolzenen Masse in Salzsäure, 4) durch solches Zusammenschmelzen, aber Auflösen der geschmolzenen Masse in verdünnter Schwefelsäure und endlich 5) durch Salzsäure bei absichtlicher Vernachlässigung einiger Vorsichtsmassregeln, namentlich des vollkommenen Luftabschlusses während aller Operationen. Die auf diese verschiedenen Arten erhaltenen und in gleichem Verdünnungszustande befindlichen Lösungen ($1\frac{1}{2}$ Unze Säure und $9\frac{1}{2}$ Unze Wasser) wurden dann bei gleicher Temperatur (regulirt durch ein fliessendes Brunnenwasser), kurz überhaupt in jeder Beziehung auf möglichst gleiche Weise mit übermangansaurem Kali titrirt, dessen Titer mit Salzsäure sowohl als mit Schwefelsäure von der angegebenen Verdünnung übereinstimmend gefunden war. Unter solchen Umständen ergaben die Versuche, bei denen Scherer von seinem Assistenten unterstützt wurde, folgende Resultate:

Aufschliessungsmethode.	Gefundenes Eisenoxydul
1) Durch Salzsäure, erster Versuch	22,34 Proc.
„ „ zweiter Versuch.....	22,77 „
2) Durch Schwefelsäure.....	22,66 „
3) Durch Borax u. Salzsäure, erster Versuch..	21,62 „
„ „ „ „ zweiter Versuch	22,46 „
4) Durch Borax und Schwefelsäure	22,52 „
5) Durch Salzsäure mit absichtlicher Vernachlässigung einiger Vorsichtsmassregeln..	15,23 „

Hieraus ergiebt sich, dass die Aufschliessungsmethode mittelst Borax von keinem specifischen Fehler behaftet ist. (*Poggend. Annal. Bd. 124. — Chem. Centrbl. 1865. 19.*)

B.

Verbrennung des Eisens in comprimirtem Sauerstoffgas.

E. Frankland berichtet über folgenden Vorfall, der sich bei Benutzung eines Natterer'schen Apparates zur Compression von Sauerstoffgas ereignete.

Sauerstoffgas, aus reinem chlorsaurem Kali entwickelt, wurde in einem Gasometer aufgefangen und aus diesem mittelst eines biegsamen Saugerohrs in einen starken schmiedeeisernen Recipienten gepumpt. Als Sauerstoff zu etwa 25 Atmosphären Druck eingepumpt war,

erfolgte eine starke Explosion, worauf sich ein Sprühregen von glänzenden Funken zeigte. Der das Ventil enthaltende Kopf der Pumpe war inwendig schwach angebrannt, das diesen Kopf mit dem Recipienten verbindende Stahlrohr war sehr heiss und offenbar in einem Zustande lebhafter Verbrennung gewesen, da es inwendig mit einer Schichte geschmolzenen Oxyds überzogen war; die innere Wandung des Recipienten war mit geschmolzenen Kügelchen von Eisenoxydoxydul überzogen.

Die Explosion war ohne Zweifel dadurch entstanden, dass vor dem Beginne des Einpumpens in den Pumpenstiefel reines Oel eingegossen war, welches bei dem höchsten Stande des Kolbens den sogenannten schädlichen Raum des Stiefels ausfüllen sollte. Dieses Oel hatte sich durch die bei der starken Compression entstehende Wärme entzündet und die Entzündung dem Eisen mitgetheilt. Frankland schlägt deshalb vor, nichtbrennbare Schmiermittel anzuwenden und empfiehlt als solches eine concentrirte Lösung weicher Seife in destillirtem Wasser. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXX. 359—363.*) *G.*

Empfindlichste Reaction auf Eisenoxydsalze.

Die kleinsten Spuren von Eisenoxydsalzen, die mittelst Rhodankalium auf gewöhnliche Weise nicht mehr genau angezeigt werden, können nach J. Natanson ausgezeichnet schön und deutlich nachgewiesen werden, wenn man nach Zusatz von Rhodankalium auf die, Eisenoxydsalze enthaltende, kaum oder gar nicht gefärbte Flüssigkeit etwas Aether giesst und schwach schüttelt. Der Aether löst die ganze Menge des gebildeten Eisenrhodanids auf und färbt sich dabei sehr schön rosenroth. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXX. 246.*) *G.*

Stahl zu ätzen.

Weintraub in Offenbach ätzt mit Borsäure Eisen und Stahl, indem er auf der glattpolirten Oberfläche die gewünschten Zeichnungen mit einer starken Lösung von Borsäure macht und das Metall erhitzt, wodurch die Einwirkung der Borsäure stattfindet. Je nach der Höhe der Temperatur kann die Aetzung stärker oder schwächer bewirkt werden. (*Deutsche Illustr. Gewbeztg. 1865. No. 17. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 12. S. 812.*) *Bkb.*

Ueber die Zerstörung der Hölzer an der Atmosphäre

hat Julius Wiesner Beobachtungen und Versuche angestellt und die zum Abschluss gebrachten Theile seiner Untersuchungen, betreffend drei wahrhaft typische Arten der Zerstörung reifer Hölzer, die er mit den Namen „Grauwerden", „Bräunung" und „staubige Verwesung (staubige Vermoderung)" der Hölzer belegte, veröffentlicht.

I. Das Grauwerden (die Vergrauung) des Holzes.

Es giebt eine grosse Menge von Hölzern, die von Laub- und Nadelbäumen herrühren, welche an trockenen Orten im Längsschnitte der Atmosphäre ausgesetzt, in Folge oftmaligen Wechsels von oberflächlicher Befeuchtung durch die atmosphärischen Niederschläge und Austrocknung eine graue Oberfläche annehmen. Diese licht- bis dunkelgraue Schicht des Holzes besteht aus Zellen, welche durch die atmosphärischen Niederschläge ausgelaugt und ihrer Infiltrationsproducte ganz oder zum grossen Theile beraubt wurden, so zwar, dass die zurückbleibenden Membranen bloss aus chemisch-reiner oder nahebei chemisch-reiner Cellulose bestehen. Durch die Volumsänderungen, welche die Zellen beim Feuchtwerden und bei der darauf folgenden Austrocknung erleiden, wird ein grosser Theil der Intercellularsubstanz mechanisch aus dem Holze entfernt, wobei dessen Zellen ganz oder zum Theil isolirt werden. Die vollständig isolirten Zellen fallen vom Holze, welches in Folge der Blosslegung von Zellen eine haarige, manchmal wollige Oberfläche angenommen hat, ab. Die Membranen der unvollständig isolirten Zellen wittern schichtweise — vornehmlich von innen nach aussen — ab, gleichzeitig werden die Reste der Zellenwände von bestimmten Puncten aus zerklüftet. Durch diese Klüfte (Tüpfelrisse) kommen die in der Atmosphäre allenthalben vorhandenen Sporen niederer vegetabilischer Organismen (Pilze, Flechten) ins Innere der Zellen. Die auf diese Weise demolirten Zellen des Holzes trennen sich nun nach und nach von dem Holzkörper los, entweder indem sie als solche herausfallen (beinahe alle Markstrahlenzellen, aber nur eine geringe Zahl von Holzzellen) oder indem sie zusammenbrechen. Dieses letztere geschieht gewöhnlich durch allzu starke oder ungleichmässige Abtragung der Zellwand, nicht selten auch unter Mitwirkung von Pilzmycelien, welche mit zunehmender Entwickelung die Zellreste zersprengen. An vielen Holzzellen vergrau-

ter Hölzer kann man bemerken, dass die an den Membranen sich anklammernden Pilze in Spiralgängen sich gleichsam in die Wand der Zelle zur Hälfte eingraben und nach ihrem Abfallen die Spuren ihrer Wege zurücklassen.

(H. Schacht, in seiner im 3. Bande der Pringsheimschen Jahrbücher erschienenen Abhandlung: über die Veränderung durch Pilze in abgestorbenen Pflanzenzellen belegt diese Spuren mit dem sehr passenden Namen „Pilzbahnen"). Bei allzu reichlicher Entwickelung von Pilzen dringen die Sporen und Mycelien derselben auch in noch unvergraute Zellen ein und rufen dann eine Zerstörungsart des sich hierbei schwärzenden Holzes hervor, welche mit der hier beschriebenen Art der Verwesung nichts gemein hat. Die Holzzellen sind mithin sowohl an Laub- als Nadelhölzern diejenigen Elementarorgane, welche der Atmosphäre bei der Vergrauung am längsten Trotz bieten. Wiesner untersuchte vollständig isolirte Holzzellen und Markstrahlzellen, erstere von einem vergrauten Weiden-, letztere von einem vergrauten Ahornholze (*Acer campestre*) herrührend, in welchen noch ganz unverletzte Stärkekörner vorhanden waren.

II. Die staubige Vermoderung des Holzes.

Der Hergang bei dieser Verwesung ist folgender: Die an der Atmosphäre liegenden Holzbalken bekommen beim Austrocknen in Folge unregelmässiger Zusammenziehung Längsrisse, die oft ziemlich tief in die Holzmasse eingreifen. In den auf diese Weise entstandenen, nahebei horizontal verlaufenden Spalten sammelt sich das Regenwasser an und bleibt hier in stunden-, oft tagelanger Berührung mit dem Holzkörper, der nun entweder bloss unter dem Einflusse des Wassers, oder was wahrscheinlicher ist, unter dem des Wassers, der Kohlensäure und des Ammoniaks jene chemische und physikalische Umgestaltung erfährt, in Folge deren das Holz beim Druck zwischen den Fingern zu Staub zerfällt. Bis jetzt beobachtete Wiesner dieselbe bloss an Nadelhölzern und zwar bei Weisstanne (*Abies pectinata*), Fichte (*Abies excelsior*), Kiefer (*Pinus sylvestris*) und Schwarzföhre (*Pinus austriaca*).

Das staubigvermoderte Holz hat eine graugelbe, ochergelbe, hellbraune bis schwarzbraune Farbe; das Pulver der schwarzbraun gewordenen Hölzer ist stets braun.

Alle mikroskopischen Untersuchungen von staubig-vermoderten Hölzern ergaben, dass die histologischen Verhältnisse der Elementarorgane bei diesem Vermoderungsacte keine erheblichen Aenderungen erfahren hatten; die Membranen der Zellen zeigten keine Aenderung ihrer Structur und auch die Intercellularsubstanz hatte sich vollständig erhalten. Eines war in histologischer Beziehung unverkennbar, nämlich dass die Frühlingslagen des Holzes in der Regel viel schneller diesem Vermoderungsprocesse unterliegen, als die Spätlagen (Sommer- und Herbstlagen) desselben, so zwar, dass oft dünne Späne von Sommer- und Herbstholz in einer staubigen, bloss aus zerfallendem Frühlingsholze entstandenen Masse zu liegen kommen. Wiesner überzeugte sich, dass diese Zerstörungsart des Holzes weder durch vegetabilische noch durch animalische Organismen bedingt ist, ja dass nicht einmal, wie dies beim Vergrauen sehr häufig der Fall ist, solche Organismen als gewöhnliche Begleiter dieser Zerstörungsart auftraten. Die Veränderungen, die das Holz bei der staubigen Vermoderung erleidet, sind rein physikalischer und chemischer Natur. Die Hygroskopicität eines staubig vermoderten Holzes ist grösser, als die jenes unveränderten Holzes, von dem ersteres abstammt (z. B. lufttrockenes Fichtenholz, unverändert verliert 10,503 Proc. Wasser, lufttrockenes staubigvermodertes Fichtenholz desselben Balkens 12,124 Proc. Wasser bei 110° C.). Der Aschengehalt eines staubig vermoderten Holzes ist relativ grösser, als der des unveränderten Holzes (unverändertes Fichtenholz 0,269 Proc. Asche, in den ersten Stadien der staubigen Vermoderung begriffenen 0,554 Proc., vollständig vermoderten 2,568 Proc. Asche). Die Dichte staubig vermoderter Hölzer ist um ein Bedeutendes geringer als die des unveränderten Holzes (z. B. wie 0,295 bis 0,302 : 0,457).

Die chemischen Veränderungen, welche bei der staubigen Vermoderung auftreten, bestehen darin, dass die Zellmembranen sich nach und nach in Huminkörper umsetzen. Ulminsäure, Geïnsäure sind darin nachweisbar, aber weder Quellsäure noch Quellsatzsäure.

Die staubige Verwesung lässt sich durch Ausfüllung der an den Holzbalken entstehenden nach oben offenen Spalten mit einem schmelzenden Harze (Terpenthinharz, Pech) oder einem ähnlichen Körper hintanhalten.

III. Die Bräunung der Hölzer.

Sie findet an Nadelhölzern (Föhren, Fichten, Tannen) statt. Das Holz wird oberflächlich rothbraun bis tiefbraun. Diese Bräunung ist eine Zerstörungsart solcher Hölzer, welche sich in einer vorwiegend feuchten Atmosphäre befinden, oder überhaupt reichlich befeuchtet werden. Sie kommt sowohl in waldreichen Gebirgsgegenden, als auch in ausgedehnten Auen der Niederungen vor. Die chemischen Umwandlungen bei der Bräunung bestehen in einer Umsetzung der Cellulose der Zellmembranen in Huminkörper, wodurch die Wände der Holzzellen bei Betrachtung unter dem Mikroskop eine gelbe bis lichtbraune Farbe erhalten. Die Umsetzung der Zellmembranen in Huminkörper schreitet vornehmlich von aussen nach innen vor. An Wasser geben solche Hölzer Quellsäure ab, an alkalische Flüssigkeit Ulminsäure und Geinsäure; die darin unlöslichen Holzzellen geben mit concentrirter Schwefelsäure und Jod, mit Chlorzinkjodlösung und Kupferoxydammoniak die bekannten Zellstoffreactionen.

Die histologischen Veränderungen anlangend ist zu bemerken, dass aus den oberflächlichen Zellschichten die Intercellularsubstanz verschwunden ist. Die primären Membranen der Zellen werden zuerst zerstört und von hieraus schreitet die mechanische Zerstörung gegen die tertiäre Membran vor. Die Holzzellen fallen nicht nur der Dicke, sondern auch der Länge nach zertrümmert vom Holzkörper ab.

Bräunung und Vergrauung der Hölzer sind Zerstörungsarten, welche ihrem Wesen nach einzig und allein durch die atmosphärischen Wässer und Gase bewirkt werden. Aber wie bei der Vergrauung so auch bei der Bräunung helfen die hinzukommenden Pilzsporen von innen her nach, das durch die Atmosphärilien von aussen angegriffene Holz zu zertrümmern. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. Mathem.-naturw. Classe. Bd. XLIX. H. I. Abth. II. S. 61—94.*)

H. Ludwig.

Surrogate für Ebenholz und Elfenbein

stellt man nach C. Chislain auf folgende Weise dar. Zuvörderst wird aus Meeralgen durch dreistündiges Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, Eintrocknen und Vermahlen ein feines Pulver dargestellt. Von diesem

Algenpulver werden 70 Th., 15 Th. in Wasser gelöster Leim und 15 Th. Theer zusammengemischt und erhitzt. Man erhält so eine plastische Masse, die sich leicht formen lässt, die sehr hart wird und eine gute Politur annimmt, was sie zum Ersatz des Ebenholzes geeignet macht. Um daraus künstliches Elfenbein darzustellen, erhitzt man es in Kalkwasser, lässt es dann längere Zeit in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure und bleicht es endlich mit Chlor oder Chlorkalk, bis es vollständig weiss geworden ist. Man kann die Masse auch auf galvanischem Wege mit Metallen überziehen, doch ist hier erst, da sie schlecht leitet, ein Ueberzug von Graphit nöthig. (*Newt. Lond. Journ. — Journ. de Chim. méd.*) *B.*

Ueber die chemische Verschiedenheit der Stärkekörner.

C. W. Nägeli, welcher vorzugsweise die Verschiedenheit der Kartoffel- und Getreidestärke bespricht, kommt durch zahlreiche Versuche zu folgenden Resultaten:

1) Hinsichtlich des Gehaltes an Imbitionsflüssigkeit scheinen die Weizenkörner schon im unveränderten Zustande aus einer etwas weicheren Masse zu bestehen, als die Kartoffelstärkekörner, wie das ziemlich sicher aus dem verhältnissmässig geringeren Randschatten der ersteren hervorgeht. Salzsäure zieht in gleicher Zeit mehr Substanz aus dem Weizenstärkemehl, als aus dem Kartoffelstärkemehl.

2) Aus der eben festgestellten Thatsache, so wie aus den Beobachtungen, dass das Weizenstärkemehl nach gleicher Einwirkung der Salzsäure eine grössere Verwandtschaft zu Jod hat als Kartoffelstärkekörner, folgt ferner, dass die Weizenstärke mehr Granulose und weniger Cellulose enthält, als die Kartoffelstärke.

3) Die grössere Weichheit der Substanz und der grössere Reichthum an Granulose erklären aber nicht alle Differenzen, welche das Weizenstärkemehl gegenüber dem Kartoffelstärkemehl auszeichnen. Namentlich bleiben die beiden Thatsachen unerklärt, einerseits die mehr violette Färbung, welche die unveränderte Weizenstärke mit Jod und Wasser annimmt, und andererseits das leichtere Aufquellen des unveränderten Kartoffelstärkemehls in Säure und Alkalien, und das langsamere Aufquellen desselben in Kupferoxydammoniak.

Zur Lösung dieser Frage ist nur zweierlei möglich. Entweder haben die Granulose und Cellulose in der Kar-

toffel- und Weizenstärke die nämlichen Eigenschaften; dann muss die moleculare Anordnung der zwei Verbindungen in den beiden Stärkemehlarten verschieden sein; oder es weichen Granulose und Cellulose selber durch ungleiche chemische Eigenschaft von einander ab.

Die letztere Annahme bezeichnet Nägeli als unwahrscheinlich.. Es ist bis jetzt vorausgesetzt worden, dass die Granulose und Cellulose zwei verschiedene chemische Verbindungen seien. Dies ist nun zwar nicht bewiesen und es wäre möglich, dass sie, so weit es sich um die Stärkekörner handelt, nur die extremen Glieder einer durch physikalische Einflüsse bedingten ununterbrochenen Formenreihe der nämlichen chemischen Verbindung darstellten.

Nägeli hält sich an die erste Annahme, obschon er glaubt, dass die Vorgänge auch auf dem zweiten Wege Erklärung finden können, weil sie sich mehr an die gangbare Vorstellung anschliesst. (*Sitz. Ber. d. Akad. d. Wiss. zu München. — Chem. Centrbl. 1865. 31.*) *B.*

Ein Beitrag zur Geschichte des Brodes;

von Carl Gustav Meyer.

„Gieb uns heute unser tägliches Brod"! ist der Ruf aller Völker der Christenheit im Gebete des Herrn, ein Beweis, dass das Brod als das erste und anerkannt beste Nahrungsmittel von Allen und Jedem begehrt wird, obwohl wilde, im eigentlichen Naturzustande sich befindliche Völker ohne Brod und ohne irgend ein Nahrungsmittel, das aus Mehl bereitet wird und dieses vertritt, bis heute noch leben und auch unsere Vorfahren bis in jene Tage gelebt, wo die Gesittung die endlose Bahn aufwärts betreten, die Menschen den rohen Naturzustand verlassen und das unstäte, heimatlose Leben mit festen Wohnsitzen vertauscht haben, in welchem Zeitpuncte auch der Bodenbau angefangen hat und die Erziehung geniessbarer Früchte ein Gegenstand der menschlichen Forschungen zur Befriedigung der Bedürfnisse geworden ist. Da erst lernte man den Werth der Getreidearten kennen, deren Körner eine gesunde und nahrhafte Speise und zugleich den alle bis dahin bekannten Nahrungsmittel überwiegenden Vortheil boten, dass diese sehr lange ohne Gefahr des Verderbens aufbewahrt werden können.

Im asiatischen Centrallande, in dieser nach den ältesten Ueberlieferungen eigentlichen Völkerwiege, dort müs-

rein und dessen Geschmack süsslich sein muss. Je trockener das Mehl, desto besser taugt es zur Brodbereitung. Ordnungsgemässe Gährung und gehöriges Ausbacken des Teiges sind weitere Erfordernisse.

Nur gesundes, d. h. gut ausgereiftes und trockenes Getreide kann ein gesundes, gutes Brodmehl liefern. Ungünstige Witterungsverhältnisse während der Ernte üben nachtheiligen Einfluss auf den Mehlgehalt, da sie die Entstehung einer abnormen Körnervegetation in den Aehren und übermächtiges Aufkommen der Gesundheit widriger Grasarten zwischen dem Getreide verursachen.

Insbesondere ist in dieser Beziehung auf das sog. „Mutterkorn" — *Secale cornutum* — zu achten, durch dessen Genuss Eingenommenheit des Kopfes, Schwindel, Abspannung der Nerven, Convulsionen und, wenn es häufig genossen wird, die fürchterlichsten Zufälle, ja sogar der Tod in Folge der daraus entstehenden Kriebelkrankheit — *Raphania* — *Ergotismus* — *Morbus cerealis* — herbeigeführt werden kann.

Ist dem Getreide im erhöhten Masse „Lolch" — Taumellolch — *Lolium temulentum* — beigemischt, so wird das daraus bereitete Brod schwärzer und von widerlich bitterem Geschmack. Folgen des Genusses sind: Gedankenschwäche, Trübung des Sehvermögens, Muskelabspannung, Zittern der Glieder, Schlafsucht und Erbrechen.

Mehl an dumpfigen Orten aufbewahrt, wird leicht milbig und geht in Gährung und Fäulniss über; das daraus bereitete Brod ist der Gesundheit eben so nachtheilig, als wenn der Teig nicht ausgegohren hat, das Brod nicht gehörig ausgebacken oder der dazu verwendete Sauerteig verdorben ist.

Aber auch absichtlich kann das Mehl, beziehungsweise das Brod, vom Bäcker verdorben, d. i. verfälscht werden, wenn dieser demselben bei theuern Kornpreisen ein schweres Gewicht durch Beimischung von Kalk, Knochenmehl, Holzasche oder andern dergleichen schädlichen Ingredienzen geben, mitunter auch ein feuchtes Mehl durch Beimischung von mancherlei Salzen verbessern will, wobei er sich gewöhnlich des Alauns bedient. Magen- und Verdauungsbeschwerden, Leberverstopfungen, Hämorrhoiden u. dergl. sind die gewöhnlichen Folgen des wiederholten Genusses solchen Brodes.

Manchmal, wiewohl glücklicher Weise seltener, wird das Mehl auch mit Bleiweiss versetzt, durch dessen

Beimischung das Brod weisser und schwerer wird. In England und Frankreich, wo durchaus Weizenbrod genossen wird, setzt man dem feuchten Mehle in schlechten Erntejahren Wismuthoxyd oder wohl gar Kupferoxyd zu, wodurch zwar das Brod gut aufgeht und leicht ausgebacken erscheint, dessen Genuss aber äusserst schädlich ist.

Zuweilen werden auch bei uns, um das Aufgehen und Ausbacken des aus schlechtem Mehl erzeugten Brodes zu erzwingen, Kohlensäure entwickelnde Stoffe, wie eine Kaliauflösung — Pottaschelauge — oder ein Abguss von Taubenmist angewendet, Beimischungen, die nicht nur äusserst ekelhaft, sondern auch im hohen Grade gesundheitswidrig sind.

Um aus längerer Zeit aufgeschüttetem Getreide den Kornwurm zu vertreiben, wird eine Benetzung des Haufens mit einem Gemisch von Wasser und Salzsäure empfohlen; wird das derart benetzte Korn vermahlen und verbacken, so kann dessen Genuss in Folge der eingesaugten arsenikhaltigen Mineralsäure lebensgefährlich werden.

In Zeiten, wo Misswachs, Theuerung oder andere missliche Verhältnisse dahin einwirken, dass das Getreide, beziehungsweise das Brod, nicht für die täglichen Bedürfnisse ausreicht, hat man den Mangel desselben durch Surrogate zu ersetzen versucht, zu welchen man Bohnen, Erbsen, Mais, Haidekorn, Kartoffeln, ja selbst Quecken und andere Wurzeln, Baumrinde u. a. m. vorgeschlagen und versucht hat, doch ersetzen alle diese Stoffe weder Roggen noch Weizen behufs Darstellung des Brodes.
Illust. Landwirthsch. Ztg. 1865. — Bl. f. Hdl. u. Gew. 1865. 6.) *B.*

Brod von ausgewachsenem Roggen.

Ausgewachsenes Getreide lässt sich bekanntlich nicht verbacken. Der Teig geht nicht, er fliesst vielmehr auseinander und das Brod stellt eine dichte, schmierige, klebrige Masse dar. Lehmann (Chemiker der Oberlausitzer landwirthschaftlichen Versuchsstation) hat, wie er in der Section für Naturwissenschaften und Technik auf der Versammlung der deutschen Land- und Forstwirthe zu Braunschweig) mittheilte, nach vielfachen in dieser Beziehung mit ausgewachsenem Roggen angestellten Versuchen gefunden, dass, wenn man auf 2 Pfund

Ueber Aga aga, eine neue Gelatine.

Diese Gelatine kommt schon als Handelsartikel in Bremen vor und H. Davidis theilt Folgendes darüber mit:

Aga aga wird aus einer japanesischen Moosart bereitet und ist als ganz poröse, federleichte, 1 Fuss lange, stark 1 Zoll breite und dicke Stangen von weisslich-gelber Färbung zu dem Preise von 5 Sgr. zu haben. Auf ein Stürzen der Gelée gerechnet, gehört zu einer derartigen Stange $^3/_4$ Mass Flüssiges. Mit einer Scheere klein geschnitten, wird sie in einer Tasse mit Wein reichlich bedeckt; mit Wasser ist das *Aga aga* unauflösbar und zur rascheren vollständigen Auflösung auf eine heisse Platte gestellt, wo während $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde der Zweck erreicht ist. Die Gelée ist ganz rein schmeckend, sehr zart und ziemlich klar.

Zu einer Weingelée nehme man eine Stange *Aga aga*, wie oben bemerkt ist, aufgelöst und eine Flasche oder $^3/_4$ Mass guten Weisswein, 22 Loth feinen Zucker, Saft von zwei saftreichen Citronen, auch von einer Citrone, die feine gelbe Schale, welche man zuvor eine Weile in Wein hat ausziehen lassen. Dies Alles wird in einem weiss glasirten oder Bunzlauer Töpfchen, fest zugedeckt, rasch zum Kochen gebracht, durch ein Molltuch in eine mit Mandelöl bestrichene Form gegossen und erkalten gelassen. Wünscht man der Gelée eine schön rothe Farbe zu geben, so darf man sie nur mit etwas Cochenille färben. (*Daheim. 1865. 21.*) *B.*

Ueber das Auftreten von Pectinkörpern in den Geweben der Runkelrübe

hat Julius Wiesner mikroskopische und chemische Untersuchungen angestellt; seine Beobachtungen schliessen sich vorerst an die Resultate von Kabsch und Vogl an, indem er wie diese gefunden, dass die Intercellularsubstanz der Sitz der Pectinstoffe sei und ebenso wie Vogl nachgewiesen hat, dass die Pectinkörper vornehmlich Umsetzungsproducte der Mutterzellhäute sind. Es ergiebt sich aus seinen Untersuchungen ferner das allgemeine Resultat, dass auch Cambial-, Gefäss- und Holzzellen, ebenso Peridermialzellen als Träger von Pectinstoffen auftreten kön-

nen, in welchen Zellkategorien man bis jetzt Glieder der Pectinreihe noch nicht beobachtet hatte.

In Bezug auf die Runkelrübe lassen sich die Wiesner'schen Beobachtungen in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Sämmtliche Zellmembranen der Runkelrübe befinden sich, wenigstens anfänglich, in einer Pectinmetamorphose.
2. Die Membranen der der Mittel- und Innenrinde angehörigen Zellen bleiben auf der Stufe der Pectinmetamorphose stehen.
3. Die Membranen der Holz- und Gefässzellen, die anfänglich in einer Pectinmetamorphose begriffen sind, verholzen später.
4. Die Membranen der Peridermzellen gehen eine combinirte Metamorphose, eine Pectinkorkmetamorphose ein.

Der Umstand, dass von allen Bestandtheilen der Zelle im kochenden Wasser bloss die Intercellularsubstanz aufquillt und zu Gallerte wird, und dass diese durch verdünnte Mineralsäure, ebenso durch organische Säuren in Lösung übergeht, macht es gewiss, dass in den Regionen des Parenchyms nur die Intercellularsubstanz der Sitz der Pectose sein kann.

Das vorzüglichste Verfahren der Saftgewinnung aus den Rüben für die Zuckerfabrikation ist entschieden die von Herrn Julius Robert vor Kurzem erfundene, in jüngster Zeit privilegirte osmotische Maceration, durch welche in der Zuckerfabrik zu Gr. Seelowitz bereits ausgezeichnete Resultate erzielt worden sind. Diese Methode besteht darin, dass dünne, blättchenförmige Rübenschnitte mit reinem Wasser erschöpft werden, welches im Contacte mit den Schnittlingen eine Temperatur von 30° R. annimmt. Wiesner erhielt von Herrn Julius Robert und dessen Compagnon, Herrn Baron Ecker, mehrere Partien der bei der osmotischen Maceration im Rückstande verbleibenden Rübenschnittlinge. Dieselben bestehen fast durchweg aus unverletzten Zellen, die noch im innigsten Verbande stehen; bloss die diese Schnittlinge begrenzende Schicht enthält zerrissene Zellen. In den Zellen der rückständigen Rübenschnittlinge kann man durch mikrochemische Reagentien den Zucker nicht mehr nachweisen. Die Eiweisskörper liegen in diesen Zellen noch an jenen Orten, wo sie sich in der rohen Rübe befinden, die Intercellularsubstanz ist noch ganz aufge-

über zwei Drittel der erhaltenen Menge (ein Drittel hatte er bereits weggeschickt), traf er einige und zwanzig Stücke, nämlich der grösseren, die sich durch eine mehr eckige, kantige Form von den mehr rundlichen auszeichneten, welche einen wahren Stein im Innern hatten, einen solchen auch wohl nur unvollständig überkleideten, an einer Seite wohl gänzlich freiliessen. Einer derselben, welchen Haidinger entzwei schlug, bestand aus ganz frischem Granit, 1/4 Zoll (6 Millimeter) in jeder Richtung; die Rinde aus etwa 1 Millim. grossen und nur halb so dicken an einander schliessenden Körnchen bedeckt, die Quarz- und Orthoklas-Individuen sind ganz ansehnlich, 3 — 4 Millim. dick. Der Granit ist aber kein Geschiebe, sondern ein eckiges Bruchstück, nach allen Richtungen mit scharfen, nicht abgerundeten Kanten. Ein anderes Stück dieser Art hatte zur Masse feinkörnigen Kalkstein, heftig in Säuren brausend, ein anderes wieder feinkörnigen Quarz-Sandstein, andere mögen noch den verschiedensten Gebirgsarten angehören. So viel ist augenscheinlich, diese Mannaflechte stimmt mit andern Flechten, wie sie Steine überkleiden, ebenfalls überein. Dagegen ist diese Thatsache auf einer andern Seite wieder auffallender. Bei der leichten Flechte ist man gern bereit zuzugeben, dass sie durch einen Sturm. vielleicht erst durch einen cyclonenartigen Wirbel erhoben und sodann weit weggeführt werde; nebst den ganz leichten Stücken muss aber nun bei dem Falle von Karput auch das schwerere vom Sturme mit fortgerissen worden sein. Mehre der übersendeten Steinchen wogen im Durchschnitte über 1/2 Grm. (1/30 Loth). Es ist dann natürlich zu fragen, woher diese Massen der Flechte gekommen sind. Pallas, Eversmann fanden sie reichlich in den kirghisischen Steppen, namentlich den *Montibus mugosaricis* (Muchadschar der Karten) bis zum Embafluss. Von dort bis Diarbekir ist eine Entfernung von etwa 280 geograph. Meilen. In dieser Voraussetzung müsste der Strich des Sturmes von N.O. gegen S.W. gerichtet gewesen sein. Fiel die Manna bei Karput mit Ostwind, so wäre eine mögliche ursprüngliche Fundstätte die grosse turkomanische Wüste im Süden des Khanats Khiwa, östlich vom südlichen Theile des Caspisees, und dann betrüge die Entfernung etwa gegen 240 geogr. Meilen. Ein „zerstörender Orkan" (*devastating hurricane*) ist nach Rouse's anemometrischer Tabelle auf 100 engl. Meilen die Stunde geschätzt, also in runder Summe etwa 20

deutsche. Er müsste, nachdem er einmal die Mannaflechten erfasst, doch etwa 12 bis 14 Stunden in gleicher Strömung fortgedauert haben, was allerdings wohl innerhalb der Grenzen liegt, welche man für eine solche doch immer ungewöhnliche Erscheinung voraussetzen könnte. Die Angabe des Ortes der Fälle von 1824, 1828, 1841, 1846 und 1864 liegen nahe in einer westöstlichen Linie Wan, Karput, Malatia, Jenischehir. Persien wird nach Parrot von Reissek nur im Allgemeinen angeführt; Aderbidschan, Tabris läge allerdings auf derselben Linie.

Merkwürdig ist das von Nees von Esenbeck angeführte Ergebniss der chemischen Analyse der von Parrot mitgetheilten persischen *Parmelia esculenta* durch Friedemann Göbel. (*Schweigger's Journ. für Chemie u. Phys. 1830. Bd. 3. H. 4. S. 393*). Nicht Stärkemehl ist der weisse Körper, wie man auf den ersten Blick vermuthen möchte, wenn man von Vermahlen und Brodbacken hört, sondern je 65,91 Proc. oxalsaurer Kalk und das Nährende würde vornehmlich auf den 23 Proc. Gallerte beruhen.

Die übrigen Bestandtheile waren nach Fr. Göbel: 1,73 Proc. in Aether lösliches, grünlich-gelbes, Chlorophyll enthaltendes Weichharz, von kratzendem Geschmack, 1,75 Proc. in Alkohol lösliches, geruch- und geschmackloses Weichharz, 1 Proc. einer in Alkohol und Wasser löslichen, bitterlich schmeckenden Substanz, 2,5 Proc. Inulin, 3,25 Proc. Flechtensäure (und 0,84 Proc. Verlust).

Höchst anziehend, gerade wegen dieses überraschend hohen Gehalts an oxalsaurem Kalk, kam Haidinger als ein im Augenblicke doppelt dankenswerthes Geschenk durch Prof. L. Radlkofer in München für Herrn Dr. Georg Holzner die Inaugural-Abhandlung des Letzteren zu, in welcher derselbe in umfassender Weise die Krystalle in den Pflanzenzellen darlegt und den Nachweis liefert, dass sie sämmtlich oxalsaurer Kalk sind, aber theils dem quadratischen (pyramidalen), theils dem klinorhombischen (augitischen) Systeme angehören. Sie werden namentlich in den Rindengebilden verfolgt. Herr Dr. Holzner erwähnt keiner Untersuchungen an Flechten; Haidinger wird ihm eine Probe der *Parmelia* des neuen Falles von Karput mittheilen.

Dr. Th. Kotschy theilt mit, dass er durch den General Jussuf vor zwei Jahren eine Flechte, ähnlich der asiatischen, erhielt, welche *Chlorangium Jussuffii* oder *Parmelia esculenta* β *Jussuffii* genannt wird.

269° und 279° übergehen. 271° ist nämlich der Siedepunct des reinen Resorcins.

Vom Lothe Galbanumharz erhält man etwa 1 Grm. farbloser Substanz. Sie krystallisirt wasserfrei und besitzt die Formel: $C^{12}H^6O^4$, während diejenige des Orcins = $C^{14}H^8O^4$, der Siedepunct des letzteren = 290° C., also 19° C. höher als der des Resorcins.

Das Resorcin krystallisirt erst bei grosser Concentration seiner Lösungen in Formen des rhombischen Systems, in Tafeln oder kurzen dicken Säulen. Reagirt neutral, schmeckt intensiv unangenehm und etwas kratzend süss. Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in C^2S^4 und Chloroform. Die wässerige Lösung giebt mit Fe^2Cl^3 eine dunkelviolette, ins Schwärzliche gehende Färbung, die auf Zusatz von H^3N unter Abscheidung von Fe^2O^3 verschwindet. Chlorkalklösung giebt eine violette, wenig beständige Färbung. Ammoniak färbt die Lösung an der Luft rosenroth, später dunkler, zuletzt bräunlich.

Ueberlässt man die ammoniakalische Resorcinlösung in gelinder Wärme der Verdunstung, so trocknet sie zu einer dunkelblauen Masse ein, die sich mit blauer Farbe wieder in Wasser löst und auf Säurezusatz roth wird. Salpetersaures Silberoxyd wird beim Kochen und auf H^3N zusatz reducirt. Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung scheidet es beim Erhitzen Cu^2O aus. Das reine Resorcin ist völlig farblos, färbt sich aber beim Aufbewahren oder beim Liegen an der Luft schwach röthlich. Es schmilzt bei 99° C., fängt bald darauf an zu verdampfen und verbrennt mit leuchtender Flamme. Beim Destilliren hinterlässt es keinen Rückstand.

Mit Brom giebt das Resorcin ein krystallinisches Substitutionsproduct = $C^{12}H^3Br^3O^4$.

Zwenger und Sommer haben als Zersetzungsproduct mehrer Harze (auch des Galbanums) einen dem Chinon isomeren Körper, das Umbelliferon = $C^{12}H^6O^4$ erhalten, mit welchem das Resorcin vielleicht im nächsten Zusammenhange steht. Auch zum Phloroglycin = $C^{12}H^6O^6$ liesse sich eine Beziehung vermuthen, wofür der süsse Geschmack, ähnliche Reactionen und die Fähigkeit auch dieses Körpers, 3 Aeq. Brom aufzunehmen, sprechen. (*Wien. Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. Math.-naturw. Cl. 49. Bd. 2. Hft. II. Abth. S. 203—207.*)

H. Ludwig.

Verbindungen und Umwandlungsproducte des Phloroglycins.

H. Hlasiwetz zeigte, dass bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von 1,5 spec. Gew. im verschlossenen Raume bei 140° C. auf Phloroglycin dieses letztere Wasser verliert und in einen Körper = $C^{24}H^{10}O^{10}$ übergeht, der sich zum Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ verhält wie der Aether zum Alkohol.

Dieses Phloroglycinproduct krystallisirt mit Wasser (welches bei 120° C. entweicht) als $C^{24}H^{10}O^{10} + 4\,HO$ und seine Bildung erhellt aus der Gleichung $2\,(C^{12}H^6O^6) = 2\,HO + C^{12}H^{10}O^{10}$. Es bildet mikroskopische, in viel kochendem Alkohol lösliche, in Aether unlösliche, fast geschmacklose Schüppchen von neutraler Reaction. Selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Auch bei Einwirkung von HCl auf Phloroglycin entsteht dieser Körper. Bei Behandlung des Phloroglycins mit HJ und Phosphor verkohlt ein Theil desselben und der Rest hatte ebenfalls dieses wasserärmere Product gebildet.

Phloroglycin = $C^{12}H^5O^5, HO$; neuer Körper daraus = $(C^{12}H^5O^5, C^{12}H^5O^5)$.

Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Phloroglycin mit einer solchen von schwefelsaurem Chinin, die man mit SO^3 sauer gemacht hat, so bilden sich in der Flüssigkeit schnell schöne, 2—3 Millim. lange, concentrisch gruppirte Nadeln, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem leicht umkrystallisirt werden können. Die angewandten Mengen waren 5 Grm. schwefelsaures Chinin mit wenig verdünnter SO^3 in 20 C.C. Wasser gelöst und 2 Grm. Phloroglycin in 10 C.C. Wasser gelöst.)

Diese leichte Verbindbarkeit des Phloroglycins mit Chininsulfat ist charakteristisch; es theilt diese Eigenschaft mit dem Orcin und dem Resorcin. Für das krystallisirte schwefelsaure Chinin-Phloroglycin ist die Formel gefunden worden =

$$C^{40}H^{24}N^2O^4, S^2O^6 + C^{12}H^6O^6, 6\,HO;$$

die 6 Aeq. HO gehen bei 120° C. hinweg. (*Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Cl. 52. Bd. Heft. II. Abth. S. 84—86.*) *H. Ludwig.*

IV. Literatur und Kritik.

Pflanzenkunde, für Schüler und zum Selbstunterrichte, von A. Berthelt und Ernst Besser. Mit vielen Holzschnitt-Abbildungen. 2te verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig, im Verlage von Julius Klinkhardt. 1866.

Das vorliegende Buch der Pflanzenkunde ist nach dem Vorworte für die verschiedenen Schülerclassen bestimmt und zerfällt in drei Abtheilungen, welche von der populären Darstellungsweise nach und nach in die mehr wissenschaftliche, doch nicht zu doctrinäre übergehen und zuletzt den Lernenden auch mit dem Bau und dem Leben der Pflanze bekannt macht.

In der ersten Abtheilung beschreiben die Verfasser in verständlicher Weise, mit Einblick in die terminologische Kunstsprache, ohne systematische Folge eine Anzahl gewöhnlicher, meist einheimischer Pflanzen, welche für die Schüler mit belehrenden Anmerkungen und Vergleichen derselben Organe mit denjenigen anderer Pflanzen versehen sind. Es folgen z. B. unter andern nach einander: *Tulipa Gesneriana, Primula elatior, Prunus Cerasus, Glechoma hederacea* etc. Am Ende dieser ersten Abtheilung findet sich noch ein Rückblick auf die Organe der beschriebenen Pflanzen und die Auseinandersetzung des Systems von Linné vorgeführt.

Die zweite Abtheilung, welche für eine höhere Classe von Schülern bestimmt ist, enthält nun mehrere Pflanzenfamilien, ebenfalls ohne systematischen Zusammenhang, ihrem Zwecke entsprechend und ausreichend beschrieben. Hier sind aber nicht allein einheimische, sondern auch manche aussereuropäische Pflanzenfamilien abgehandelt, vorzugsweise diejenigen, welche in Hinsicht ihres Nutzens oder Schadens bemerkenswerth sind oder ein sonstiges Interesse haben; auch werden hier bemerkenswerthe Repräsentanten des Gewächsreiches, wie *Rafflesia Arnoldi R. Br.* aus Sumatra, *Victoria regia Lindl.* aus Südamerika und manche ausländische Zierpflanzen in den betreffenden Familien beschrieben und erwähnt.

Die willkürliche Zusammenstellung beginnt mit den Thymeleen. *Daphne Mezereum L.*, Seidelbast, wird als ein schädlicher Strauch beschrieben, an dem besonders Rinde und rothe Beeren ein scharfes ätherisches Oel enthalten, Wurzel und Rinde officinell sind. Ebenso folgen die Familien der Piperaceen, Aristolochieen, Myristiceen mit *Myristica moschata Thunb.*, Lauri neen mit *Laurus nobilis L., L. Cinnamomea L., L. Camphora L* mit ihren Producten besprochen. Bei den Amentaceen wird *Alnus glutinosa Gaertn.* ausführlich beschrieben; bei den Urticeen wird unter *Cannabis sativa L.* des *Haschisch* der Orientalen gedacht und bei den Artocarpeen finden sich: *Artocarpus incisa L.*

fil., der Brodfruchtbaum, *Galactodendron utile Humb.*, Kuhbaum, *Antiaris toxicaria Lechen*, Upasgiftbaum etc. Die übrigen in dem Buche beschriebenen Familien sind auf dieselbe Weise behandelt und mit einigen bezeichneten Repräsentanten versehen, und am Ende dieser Abtheilung folgt eine Uebersicht des natürlichen Systems von Prof. Dr. L. Reichenbach.

Die dritte Abtheilung des Buches, für die höheren Schulclassen bestimmt, handelt über die Anatomie der Gewächse oder den innern Bau der Pflanze, um diesen durch Zergliederung in seine einfachen Organe dem Zweck entsprechend kennen zu lernen, so wie über die Pflanzenphysiologie, welche das Leben der Pflanze und die dabei vorkommenden Vorgänge und Erscheinungen zu erklären sucht. Die Verf. besprechen zuerst die Pflanzenzelle, ihre Form, Grösse und Hauptbestandtheile durch alle Stufen des Gewächsreiches und bringen diese Elementarorgane mit in den Text eingedruckten Holzschnitten zur Anschauung; z. B. die Zellenhaut, den Inhalt der Zelle, die Gefässe, die Gefässbündel, das Intercellularsystem, Milchsaftgefässe etc.

Dann besprechen sie den Stamm der Dicotyledonen, den Stamm der Monocotyledonen und die Achsenorgane der beblätterten Cryptogamen, die Wurzel- und die Blattorgane ausreichend. In ähnlicher Weise ist das Leben der Pflanze, ihre Ernährung, ihre Nahrungsmittel, welche sie nur in flüssiger Form vermittelst der Endosmose erhalten und durch Spaltöffnungen die atmosphärische Luft aufnehmen etc.

Dann folgt ein Capitel über die Vermehrung und die Fortpflanzung der Cryptogamen, die Bewegungserscheinungen u. s. w. Am Ende dieser Abtheilung besprechen die Verf. noch die Art, die Gattung, die Familie und die Eintheilungen der Pflanzen in die sogenannten natürlichen Systeme von Jussieu, De Candolle, Reichenbach und schliessen nun mit einer ausreichenden Literatur und einem vollständigen Register.

Nach dem Verf. ist diese Pflanzenkunde als Schulbuch vorzugsweise dazu bestimmt, den Schüler vom ersten Schulunterrichte, ohne ihn vorher mit der botanischen Kunstsprache (Terminologie) zu behelligen, nach und nach in die verschiedenen Zweige der Gewächskunde einzuführen, denselben diese in populärer Weise naturwissenschaftlich belehrend zu erklären und mehre der wichtigeren Pflanzenorgane durch beigedruckte (zwar nicht sehr artistische) Holzschnitt-Abbildungen erkenntlich zu machen.

Obschon nun dieses Buch manchen wissbegierigen Schüler und Dilettanten anziehen wird, so scheint uns doch die Art und Weise der Darstellung, ohne systematischen Zusammenhang, nicht ganz geeignet, dem Lernenden einen bestimmten Anhaltepunct für seine Studien abgeben zu können. Es wäre nach unserer Ansicht übersichtlicher und zweckmässiger gewesen, wenn die beschriebenen und aufgeführten Pflanzen und Familien nach dem künstlichen oder einem natürlichen Systeme vorgetragen worden wären.

Die Pflanzenkunde enthält aber so viel Belehrendes, dass man das Buch mit Recht Anfängern empfehlen kann. Als Schulbuch ist die sonstige Ausstattung desselben vollständig entsprechend.

Dr. M. J. Löhr.

ARCHIV
DER.
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
—
1866.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXVIII. Band.
Der ganzen Folge CLXXVIII. Band.

Unter Mitwirkung der Herren
Cohn, Delafontaine, Fraas, Gerlach, Göppert, Grosschopff, Hirschberg, A. Husemann, Th. Husemann, Kohlmann, Kraut, Kreuzhage, Landerer, Löhr, Marmé, Rammelsberg, Reichardt, Rieckher, Wittstein

herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
1866.

Seite

III. Monatsbericht.

Silicium-Eisen S. 105. — Verbindungen des Eisens mit Chlor und Bereitungsmethoden einer Eisenchloridlösung von constanter Stärke 106. — Reaction von Ferridcyankalium auf Eisenoxydsalze 107. — Vorkommen von Kobalt und Nickel in den Fahlerzen 107. — Nickel- und Kobalthyperoxyd 108. — Gegenwart von Nickel im Blei und seine Concentration beim Pattison'schen Processe 109. — Nickelvitriol 109. — Abscheidung des Mangans 110. — Oxyde des Mangans 110. — Zusammensetzung der Manganerze, specifisches Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt 112. — Existenz eines Manganhyperchlorids 116. — Fluorchromsaures Kali 117. — Aus Zink gegossene Kunstarbeiten schön schwarz zu färben 118. — Reducirende Kraft des Zinks bei Gegenwart eines freien Alkalis 118. — Bereitung des zur Anfertigung von Zahn-Cement bestimmten Zinkoxydes 119. — Vereinfachtes Verfahren, das Indium aus der Freiberger Zinkblende zu gewinnen 119. — Verdichtung des Bleirauches der Bleihütten 121. — Spectrum des Thalliums 122. — Verhalten des Thalliums zum Sauerstoff 122. — Thallium 123. — Giftigkeit des Thalliums 126. — Neue Bereitungsweise von Zinnsulfid als gelbe Malerfarbe 127. — Vorkommen des Inosits 128. — Mesoxalsäure 128. — Umwandlung der Monocarbonsäuren in höhere Dicarbonsäuren 131. — Neue Bildung von Malon- und Bernsteinsäure 132. — Säuren, welche man aus Cyanüren der oxygenirten zwei- und dreiatomigen Alkoholradicale erhalten kann 133. — Monosulfoäpfelsäure und Monosulfosalicylsäure 135. — Bibrommaleïnsäure, Metabrommaleïnsäure und Parabrommaleïnsäure 135. — Glykoweinsäure 136. — Umwandlung inactiver Weinsäure in Traubensäure 137. — Tartramid und Tartraminsäure 137. — Carballylsäure 138. Bereitung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-citronensauren Ammoniaks 138. — Citronensaures Wismuthoxyd-Ammoniak 140. — Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure 141. —, Muconsäure 144. — Derivate der Brenzschleimsäure 144. — Gerbmehl 145. — Bestimmung der gerbstoffhaltigen Bestandtheile 146. — Gerbstoff von Aesculus Hippocastanum 148. — Arbutin in Pyrola umbellata 150. — Giftstoff der Coriaria myrtifolia 150. — Gelbe Farbstoffe aus Parmelia parietina und Cetraria vulpina (Norwegen) oder Evernia vulpina (Alpen) 152. — Everniin 154. — Spontane Entfärbung der Lackmustinctur 155. — Chrysinsäure 155. — Gewinnung von Morin und Morin-

Seite

gerbsäure (= Maclurin) 156. — Quercitrin 160. — Catechu, Catechin und Kino 160. — Farbstoff des Orleans 162. — Soga-Zoga oder Couarinde als Farbmaterial 163. — Kamala 163. — Rother Farbstoff des Sapanholzes 165. — Xylochlorinsäure 166. — Anwendung der Dialyse zur Auffindung der Alkaloide und Bitterstoffe 167. — Narceïn 168. — Physiologische Wirkungen des Narceïns 169. — Mikroskopische Beobachtungen über die Chinaalkaloide 171. — Beitrag zur qualitativen Analyse des schwefelsauren Chinins 171. — Chinolin 173. — Aconitingehalt des nordamerikanischen und europäischen Aconitum Napellus 174. — Coniingehalt der Blätter und Samen von Conium maculatum 175. — Bromverbindungen des Nicotins 175. — Jamaicin identisch mit Berberin 176. — Ein flüchtiges Alkaloid der Arnica existirt nicht 177. — Characea contraria A. Br. 177.

IV. Literatur und Kritik 178

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze der Alkalien; von Marc Delafontaine. Mit Zusätzen von C. Rammelsberg 193

Die specifischen Gewichte einiger Vitriollösungen; von Dr. G. Th. Gerlach in Kalk bei Deutz 202

Beiträge zur Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate; von C. Grosschopff in Rostock 206

Ueber den Boronatroncalcit und seine Analyse; von K. Kraut 215

Gerichtlich-chemischer Nachweis einer Vergiftung mit Canthariden; von August Husemann 220

Untersuchung einiger renommirter Münchener Biere 223

Ueber Volksheilmittel im Orient; von Dr. X. Landerer 224

Ueber kupferhaltige Confitüren; von Demselben 226

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Mittheilungen über die Einwirkung des Gypses auf die Vegetation der Kleepflanze; nach Versuchen des Dr. Kreuzhage in Braunschweig 227

Mittheilung über den botanischen Garten in Breslau im Jahre 1865; von Professor Dr. Göppert 237

Seite

III. Monatsbericht.

Neue Quelle für Wismuth und Tellur S. 243. — Constitution des Kupferwismutherzes 243. — Natürliche antimonige Säure von Borneo 244. — Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Arsen- und Antimonwasserstoff 244. — Drittel-arsenigsaures Bleioxyd 245. — Kupfer mit Antimon zu überziehen 245. — Anwendung des Cuprum nitricum 245. — Kupferchlorür 246. — Lösung einiger Metalloxyde in schmelzenden kaustischen Alkalien 247. — Bereitung von Quecksilberchlorid 248. — Umwandlung von Calomel in Sublimat 250. — Quecksilbersulfid löslich in Schwefelammonium 251. — Schwefelquecksilber und einige Sulfosalze 251. — Auffindung neuer Erzgänge bei Annaberg, Königr. Sachsen 253. — Verfahren, gelb oder schwarz angelaufene Silbermünzen und Medaillen, wie auch Silbergeräthschaften augenblicklich wieder zu reinigen 253. — Neue Silbertitrirmethode 254. — Neue Methode der Extraction des Goldes aus seinen Erzen 255. — Löslichkeit des Goldes in Säuren 256. — Goldsalz 257. — Prüfung des käuflichen Goldsalzes und Goldchlorids auf seine Reinheit 258. — Darstellung von Goldpulver zum Vergolden von Glas und Porcellan 258. — Hochätzen von Zink und Vergolden der hochgeätzten Stellen 259. — Zersetzungsproducte des Berberins 260. — Cytisin und Laburnin, zwei neue Pflanzenbasen in Cytisus Laburnum 262. — Conessin oder Wrightin 264. — Chemische Untersuchungen über die Keimung 264. — Ozon 274. — Athmen die Blätter der Pflanzen Kohlenoxyd aus? 274. — Studien über die Functionen der Blätter 275.

IV. Literatur und Kritik 277

Bibliographischer Anzeiger 285

Register über Bd. 125, 126, 127 und 128 der zweiten Reihe des Archivs 289

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVIII. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Eintheilung des Model bei den Aräometern mit gleichgradiger Scala;

von

Dr. G. Th. Gerlach in Kalk bei Deutz.

Der Model eines Aräometers ist derjenige ganze Aräometertheil, welcher beim Schwimmen im Wasser sich unter dem Wasserspiegel befindet.

Bei Gelegenheit eines gegenseitigen Vergleiches der allgemeinen Aräometerscalen (Monatsheft des Kölner Gewerbevereins, Jahrgang 1865, Augustheft, S. 65) wurden folgende Formeln gefunden, nach welchen sich die Grade der gleichgradigen Aräometerscalen auf das entsprechende specifische Gewicht reduciren lassen.

In diesen Formeln ist s = specifisches Gewicht,
n = der Anzahl der betreffenden Aräometergrade.

Das Zeichen + im Nenner des Bruches kommt bei den Flüssigkeiten in Anwendung, welche specifisch leichter sind als Wasser; hingegen das Zeichen — bei den Flüssigkeiten, welche specifisch schwerer sind als Wasser.

Formel für das hundertgradige Aräometer:

$$\frac{100}{100 \pm n} = s.$$

Formel für das Aräometer nach Beck und Beneley:

$$\frac{100}{100 \pm 0{,}5882 \cdot n} = s.$$

$\frac{146,_{78}}{146,_{78} - n} = s$ bei 14^0R. $\quad \frac{146,_{78}\ (s-1)}{s} = n$

und weil bei den Graden für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser der Grad 10 Beaumé bei dem specifischen Gewicht 1 liegt, so erhält man für die leichteren Flüssigkeiten die Formeln:

$\frac{145,_{88}}{135,_{88} + n} = s$ bei 10^0R. $\quad \frac{145,_{88} - (135,_{88} . s)}{s} = n$

$\frac{146,_{33}}{136,_{33} + n} = s$ bei 12^0R. $\quad \frac{146,_{33} - (136,_{33} . s)}{s} = n$

$\frac{146,_{78}}{136,_{78} + n} = s$ bei 14^0R. $\quad \frac{146,_{78} - (136,_{78} . s)}{s} = n$

Für das holländische Aräometer findet man die Gradigkeit des Models $144,_{001}$; mithin ergeben sich die Formeln:

für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser:

$$\frac{144}{144 + n} = s \qquad \frac{144\ (1-s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten als Wasser:

$$\frac{144}{144 - n} = s \qquad \frac{144\ (s-1)}{s} = n$$

Für das Instrument nach Cartier sind verschieden Formeln nöthig, je nach der Construction des Instruments Da 16^0 Beaumé $= 15^0$ Cartier, so wird der Model des Aräometers vom specifischen Gewicht 1 bei 10^0R ab, in $136,_{762}$ Grade getheilt sein, denn

$$16 : 15 = 145,_{88} : 136,_{763}.$$

Ich habe schon bei einer früheren Gelegenheit nachgewiesen, dass über die ganze Construction dieses Instruments die grösste Unsicherheit herrscht, welche das Aräometer nach Cartier geradezu unbrauchbar macht.

Dieses sonderbare Instrument erfreut sich leider immer noch in einigen Ländern nach hergebrachtem Schlendrian der gedankenlosen Anwendung seiner Bewunderer und es spielt im Spiritushandel vielleicht gerade wegen seiner Unsicherheit eine beliebte Rolle.

Es leuchtet ein, dass diejenige Aräometerscala die vollkommenste ist, welche sich durch Einfachheit auszeichnet und, auf rationelle Basis gestützt, am übersichtlichsten den Zusammenhang mit den specifischen Gewichten erkennen lässt. Die von Gay-Lussac in Vorschlag gebrachte 100gradige Eintheilung des Aräometermodels entspricht dieser Anforderung vollständig.

Für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser gelten die Formeln:

$$\frac{100}{100+n} = s \qquad \frac{100\ (1-s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten:

$$\frac{100}{100-n} = s \qquad \frac{100\ (s-1)}{s} = n.$$

Laut eines so eben erschienenen Ministerial-Erlasses ler Königlich preussischen Regierung wird ein Aräoneter in Vorschlag gebracht, dessen Grade sich nach der 'ormel

$$\frac{400}{400 \pm n} = s$$

ı das specifische Gewicht überführen lassen. Der Model es Aräometers wurde also in 400 Theile getheilt. Dass ıit der Eintheilung des Models in 400 Grade, statt in 00 oder 1000 Grade, keine Vervollkommnung des Gayussac'schen Instruments herbeigeführt wurde, liegt auf er Hand; es bietet aber trotzdem dieses Berliner Aräoeter so unendliche Vortheile gegen die seither gebräuchchen empirischen Scalen, dass die allgemeine Benutzung eses Instrumentes nur erwünscht sein kann.

Der Handel und die Technik bedürfen neben der :ala für specifische Gewichte noch eine in gleiche Grade ıtheilte Scala, weil bei allen Mischungen die Concenationsgrade der Lösungen den Aräometergraden nahezu oportional sind. Die Concentrationsgrade würden den räometergraden vollständig proportional sein, wenn nicht im Mischen aller Flüssigkeiten eine grössere oder ge-

ringere Volumenveränderung statt fände. Das Verhältniss der specifischen Gewichte ist in dieser Beziehung weit weniger übersichtlich und bedarf jedesmal einer mehr oder minder complicirten kleinen Rechnung. Dieses Bedürfniss nach einem Aräometer mit gleichgradiger Scala kann allein die Thatsache erklären, dass das Beaumé'sche Instrument bei allen seinen unverkennbaren Mängeln sich so lange erhalten hat und eine so fabelhafte Verbreitung finden konnte.

Ueber die Verbindungen von phosphorsaurem Natron mit Fluornatrium;

von

C. Rammelsberg *).

Vor mehren Jahren sah ich bei einem Besuche der Sodafabrik in Schöningen die Krystalle des kohlensauren Natrons, welche aus braungefärbten Mutterlaugen angeschossen waren, mit kleinen rothen und gelben Krystallen bedeckt. Spätere Proben, die ich Hrn. Dr. A. Rose, Director jener Fabrik, verdanke, liessen erkennen, dass die gefärbten Krystalle Aggregate von kleinen Octaëdern sind, welche an der Luft zu einem gelblichen Pulver verwittern, aber alle Versuche, sie durch Lösungsmittel von der grossen Masse der übrigen Salze zu trennen, schlugen fehl, weil sie aus der Auflösung nicht wieder erhalten werden konnten. Gleichzeitig fand aber mein damaliger Assistent, Hr. Schöne, dem ich die Untersuchung übertragen hatte, in jenen Krystallen einen Gehalt an Vanadinsäure, und ich überzeugte mich, dass in dem Gemenge viel phosphorsaures Natron enthalten sei. Später erhielt ich aus der Auflösung des Ganzen farblose und weisse Octaëder dieses Phosphats, deren

*) Von Hrn. Verfasser als Separatabdruck eingesandt. D. R.

Form und optisches Verhalten sie als regulär erkennen liessen.

Die für ein Natronphosphat neue Form bewog mich, das Salz näher zu untersuchen. Die Krystalle verwittern nicht; sie schmelzen bei etwa 100° in ihrem Krystallwasser, verlieren das Wasser vollständig aber erst beim Glühen. Das entwässerte Salz schmilzt in der Glühhitze.

Die Auflösung reagirt alkalisch, sie wird von Silbersalzen gelb gefällt und das Filtrat ist neutral. Ebenso verhält sich das geglühte Salz. Es ist demnach dreibasisches Phosphat.

Durch die Form und die Schmelzbarkeit in der Glühhitze unterscheidet es sich von dem von Graham beschriebenen $3\,NaO,\ PO^5 + 24$ aq. Dieses Salz bildet dünne sechsseitige Prismen, die hexagonal oder rhombisch sind, und sintert nur, wie ich mich überzeugt habe, in starker Hitze zusammen.

Aber die Zersetzbarkeit durch Kohlensäure haben beide gemein. Aus der Auflösung der Krystalle beider schiesst an der Luft stets leicht verwitterndes gewöhnliches Phosphat $2\,NaO,\ PO^5 + 25$ aq an.

Die Krystalle enthalten 0,1—0,5 Proc. Chlornatrium. Sie gaben (als Mittel von sechs Versuchen) 20,36 Proc. Phosphorsäure und 28,12 Natron (Mittel von drei Bestimmungen). Bis 150° verloren sie 48,71, beim Glühen noch 2,46 Proc. Wasser.

Ihre Zusammensetzung:

Phosphorsäure	20,36 =	11,47	5
Natron.....	28,12	7,26	3,16
Wasser.....	51,70	45,48	19,8
	99,65		

würde auf $3\,NaO,\ PO^5 + 20$ aq hindeuten (berechnet: 20,63 Phosphorsäure, 27,04 Natron, 52,32 Wasser).

Immer fand ich sehr kleine Mengen Vanadinsäure in diesem Phosphat, habe sie jedoch nicht näher bestimmt.

Sauerstoffmengen in der Säure und im Oxyd = 3 : 2 = $1\frac{1}{2}$: 1.

Nach den neueren Versuchen von Uhrlaub*) ist aber Molybdänoxyd, welches auf die angeführte Art oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak dargestellt wird, stickstoff- und wasserstoffhaltig, d. h. es enthält etwas Molybdännitretamid. Dass dieser Umstand jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung des Oxyds hat, ergiebt sich aus den Versuchen von Svanberg und Struve**) und H. Rose†), wonach 100 Th. Molybdänsäure (= 34,28 Sauerstoff) bei gelindem Erhitzen in Wasserstoff, bis das Gewicht constant war, 11,65 Proc. und 11,72 Proc. Sauerstoff verloren, d. h. ein Drittel der Gesammtmenge.

Dasselbe Resultat habe ich erhalten. 2,97 Grm. Molybdänsäure verloren in Wasserstoff 0,353 = 11,88 Proc. (berechnet 11,43 Proc.).

Die niedrigste Oxydationsstufe, das Molybdänoxydul, welche nach Berzelius durch Reduction der Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink oder durch Behandlung von Molybdänchlorid (dem Oxyd entsprechend) mit Kaliumamalgam entsteht, ist von Berzelius nicht analysirt worden; er bemerkt, die Analysen hätten kein befriedigendes Resultat gegeben.

Der Molybdänsäure und dem Molybdänoxyd entsprechen zwei Schwefelverbindungen, in denen die Schwefelmengen mithin ebenfalls = 3 : 2 sind.

Diese Multipeln hatten Berzelius veranlasst, in der Molybdänsäure, deren Sättigungscapacität nach ihm zugleich $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffs ist, 3 At. des letzteren anzunehmen und indem er in dem Oxydul 1 At. voraussetzte, die Oxydreihe des Molybdäns als

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 101. S. 624.
**) Journ. für prakt. Chem. Bd. 44. S. 257.
†) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 75. S. 319.

Oxydul = MoO
Oxyd = MoO^2
Säure = MoO^3

festzustellen.

Schon im Jahre 1847 fand v. Kobell *), dass beim Kochen von natürlichem molybdänsauren Bleioxyd (Gelbbleierz) mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer eine braunrothe Auflösung entsteht von einem Molybdänoxyde, welches halb so viel Sauerstoff als die Säure enthält, also Mo^2O^3, welches eben sowohl eine eigene Oxydationsstufe, als eine Verbindung von Oxydul und Oxyd, $MoO + MoO^2$, sein konnte. Svanberg und Struve haben in ihrer Arbeit ausgeführt, dass 100 Th. Molybdänsäure, während 9 Stunden in Wasserstoff der stärksten Hitze einer Lampe mit doppeltem Luftzuge ausgesetzt, 17,3 Proc. Sauerstoff verloren hatten, d. h. die Hälfte; sie betrachten aber den grauen, metallisch glänzenden Rückstand als MoO, MoO^2 oder vielmehr als $3\,MoO + MoO^3$, wobei es auffallend erscheint, dass sie daran den Schluss reihen: die Molybdänsäure lasse sich hiernach in Glasgefässen durch Wasserstoff nur bis zu dem niedrigsten Oxyde, nicht zu Metall reduciren, da ja doch jenes nach Berzelius das Oxydul MoO und der Verlust der Molybdänsäure = $^2/_3$ ihres Sauerstoffs hätte sein müssen.

Als Blomstrand **) versuchte, nach Berzelius' Angabe das dem Oxydul entsprechende Chlorür $MoCl$ darzustellen, fand er, dass dieser Körper das Sesquichlorid Mo^2Cl^3 ist und dass dieselbe Verbindung oder die entsprechende Oxydationsstufe bei der Reduction der Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink entsteht, so dass die Angaben Berzelius' über das Oxydul und dessen Salze auf dieses Sesquioxyd zu beziehen und die Molybdänoxyde

*) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 41. S. 158.
**) Ebendas. Bd. 71. S. 453.

Sesquioxyd $= Mo^2O^3$
Bioxyd $= Mo\ O^2$
Säure $= Mo\ O^3$

mit dem Sauerstoffverhältniss $= 1^1/_2 : 2 : 3 = 3 : 4 : 6$ sind.

Das durch Ammoniak gefällte Hydrat des Sesquioxyds ist $= Mo^2O^3 + 3$ aq.

Die Eigenschaften der Salze vom Sesquioxyd (Oxydul Berzelius) und vom Bioxyd (Oxyd) sind sehr ähnliche; unter den Verbindungen mit Sauerstoffsäuren giebt es kaum krystallisirbare; ihre Auflösungen oxydiren sich an der Luft mehr oder minder leicht zu Molybdänsäure.

Ich habe die im Vorstehenden zusammengestellten Angaben über das Sesquioxyd des Molybdäns durch einige Versuche geprüft und zugleich das Verhalten des metallischen Molybdäns zu der Auflösung von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure näher untersucht.

Die vollständige Reduction der Molybdänsäure in Wasserstoffgas erfordert keine Weissglühhitze; sie erfolgt in einem Platinrohr über einer Gaslampe bei Quantitäten von einigen Grammen in 2 bis 3 Stunden.

2,97 Grm. Molybdänsäure verloren 1,019 = 34,31 Procent (berechnet 34,28 Proc.).

Kann man bei analytischen Arbeiten einen derartigen Apparat mit einem Platinschiffchen benutzen, so möchte die vollständige Reduction der von H. Rose empfohlenen partiellen zu Bioxyd noch vorzuziehen sein, weil letztere das genaue Einhalten einer bestimmten niederen Temperatur und öfteres Wägen erfordert. Auch hat mir bei eigenen Versuchen dieser Art geschienen, dass der Inhalt des Gefässes, selbst wenn das Gewicht sehr nahe das richtige war, kein homogener, sondern unterhalb grau, oben braun aussah, also vielleicht unten schon weiter reducirt war, oben noch etwas Molybdänsäure enthielt.

I. Reduction der Molybdänsäure durch Zink.

Statt reiner Molybdänsäure wurde ein krystallisirtes Ammoniaksalz angewandt, welches 82,36 Proc. Molybdänsäure enthielt.

2,194 Grm. in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure und Zink digerirt, gaben eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich zuletzt der grösste Theil des Oxyds in Flocken niederschlug. Nachdem durch einen Zusatz von Säure dies sowohl, als das überschüssige Zink aufgelöst worden, verdünnte man die braune Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Volum und benutzte abgemessene Mengen zur volumetrischen Bestimmung mittelst übermangansauren Kalis. Hierbei geht die Farbe der Flüssigkeit in Grün über, bevor sie verschwindet, und ein geringer Ueberschuss des Mangansalzes die vollständige Oxydation des entstandenen niederen Molybdänoxyds zu Molybdänsäure nachweist. Es wurden 169 C.C. einer Chamäleonlösung verbraucht, welche dem auf Eisen gestellten Titre zufolge 0,3044 Sauerstoff entsprachen.

Da nun 2,194 Ammoniumsalz = 1,807 Molybdänsäure waren und diese = 0,6196 Sauerstoff sind, die Hälfte desselben = 0,3098 sehr nahe der gefundenen Menge entspricht, so beweist der Versuch, dass die Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink zu Molybdänsesquioxyd reducirt wird, nicht aber zu Oxydul, wie Berzelius angenommen hatte.

Für 100 Theile Molybdänsäure =

			gefunden
Molybdän...	65,72		
Sauerstoff...	34,28	$^1/_2 = 17{,}14$	16,85
	100.		

II. Reduction der Molybdänsäure durch Kupfer.

Berzelius hat, wohl ohne analytische Versuche zu machen, die Bildung von Molybdänbioxyd (MoO^2) hierbei angenommen.

A. Gelbbleierz. v. Kobell fand in zwei Ver-

suchen, dass aus 100 Th. beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure von einer gewogenen Menge Kupfer so viel aufgelöst wird, dass der der Molybdänsäure entzogene Sauerstoff 6,39 und 6,54 Proc. betrug. Da 100 Th. molybdänsaures Bleioxyd 38,55 Molybdänsäure = 13,22 Sauerstoff enthalten, dessen Hälfte = 6,61 ist, so beweisen die Versuche die Reduction zu Mo^2O^3 sehr genau.

Ich fand bei Anwendung von 2,151 Gelbbleierz 1,072 Kupfer aufgelöst, entsprechend 0,135136 Sauerstoff = 6,28 Procent.

B. Molybdänsaures Ammoniak. Das hierzu benutzte Salz enthielt 82,36 Proc. Molybdänsäure.

a) 1,731 = 1,693 Kupfer = 0,2136 Sauerstoff
b) 1,265 = 1,44 „ = 0,1817 „
a = 1,4256 Molybdänsäure
b = 1,0449 „

Hiernach haben 100 Th. Molybdänsäure an Sauerstoff verloren:

a) 14,98 Proc.
b) 17,39 „

Die berechnete Menge ist 17,14 Proc.

C. Molybdänsäure.

a) 0,98 erhitzte pulverige Säure, mit Chlorwasserstoffsäure und sodann mit Kupfer gekocht, ergaben 1,347 aufgelöstes Kupfer = 0,17 Sauerstoff.

b) 0,45 sublimirte Säure = 0,461 Kupfer = 0,06 Sauerstoff.

Oder 100 Th. Säure haben an Sauerstoff verloren:

a = 17,35 Proc. *b* = 17,77 Proc.

Die Molybdänsäure wird mithin an und für sich sowohl, als auch in Verbindung mit Basen durch Chlorwasserstoffsäure und Kupfer oder Zink der Hälfte ihres Sauerstoffs beraubt und in Sesquioxyd verwandelt.

III. Reduction der Molybdänsäure durch Molybdän.

Erhitzt man eine Auflösung von Molybdänsäure oder von molybdänsaurem Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure

mit metallischem Molybdän, wie es durch Reduction in Wasserstoff erhalten wird, so entsteht eine dunkelbraunrothe Auflösung, welche der des Sesquioxyds vollkommen gleicht. Dem Eintreten der braunen Farbe geht die einer schön blauen voran, von der Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd herrührend.

Berzelius hat auch hier die Bildung von Molybdänbioxyd (MoO^2) angenommen, da er jedoch keine analytische Belege dafür mitgetheilt hat, so schien es erforderlich, den Vorgang näher zu prüfen.

a) Eine grössere Menge Molybdänsäure wurde auf die angeführte Art in einem verschlossenen Kolben mehre Tage in der Wärme behandelt; zuletzt wurde das Ganze einige Zeit im Kochen erhalten, verdünnt, von dem unaufgelösten Metall klar ab- und in eine Messflasche gegossen.

100 C.C. der Auflösung, mit Salpetersäure abgedampft, gaben 2,1925 Molybdänsäure.

100 C.C. wurden stark verdünnt und mit übermangansaurem Kali volumetrisch behandelt, wobei die Flüssigkeit vorübergehend grün wurde. Im Mittel von drei Versuchen wurde so viel verbraucht, dass dadurch 0,1073 Sauerstoff angezeigt wurden, welche zu Verwandlung des Oxyds in Säure erforderlich waren; mithin mussten in dem ersteren enthalten sein:

Molybdän....	1,4695	= 46
Sauerstoff....	0,6157	19,2

Diese Zahlen entsprechen dem Verhältniss

$$Mo^5O^{12} = 3\,Mo\,O^2 + 2\,MoO^3$$
$$= Mo^2O^3 + 3\,MoO^3.$$

b) 6,174 Grm. molybdänsaures Ammoniak = 5,0997 Molybdänsäure wurden mit einer gewogenen Menge Metall in ähnlicher Art behandelt; das unaufgelöste und in Wasserstoff stark geglühte Metall wurde gewogen, wobei sich ergab, dass 1,111 sich aufgelöst hatten. Die braune Auflösung verbrauchte im Mittel eine Menge übermangansauren Kalis = 0,5954 Sauerstoff.

Da 5,0997 Molybdänsäure = 3,3513 Molybdän und 1,7484 Sauerstoff sind, so enthielt die Oxydauflösung

			At.
Molybdän....	4,4623	= 46	4
Sauerstoff....	1,7484	18,2	9

Die Quantitäten des Metalls in der Säure und die aufgelöste verhalten sich = 3,3513 : 1,111 = 46 : 15,3 = 3 : 1.

Ferner verlangen 4,4623 Molybdän 2,328 Sauerstoff, um Molybdänsäure zu bilden. Es sind aber 2,328 minus 1,748 = 0,58 Sauerstoff (gefunden 0,595), d. h. $^1/_4$ des Ganzen.

Hieraus würde folgen, dass 3 At. Molybdänsäure 1 At. Molybdän aufgenommen und die Verbindung

$$Mo^4O^9 = 3\,Mo\,O^2 + MoO^3$$
$$= Mo^2O^3 + 2\,MoO^3$$

gebildet haben.

c) 1,865 molybdänsaures Ammoniak = 1,536 Molybdänsäure nehmen in gleicher Art 0,421 Metall auf. Da 1,536 = 1,009 Molybdän + 0,527 Sauerstoff sind, so enthielt die Verbindung:

			At.
Molybdän....	1,43	= 46	1
Sauerstoff....	0,527	16,9	2,1.

Die beiden Mengen Molybdän verhalten sich = 1:0,4 = 5:2, so dass 5 At. Säure 2 At. Metall aufgenommen und sich in

$$Mo^7O^{15} = 6\,Mo\,O^2 + MoO^3$$
$$= 2\,Mo^2O^3 + 3\,MoO^3$$

verwandelt hätten.

Die braune Auflösung erforderte eine Quantität übermangansauren Kalis = 0,204 Sauerstoff, was mit der Differenz

0,746 Sauerstoff für 1,43 Mo
— 0,527
0,219

ziemlich übereinstimmt.

Eine schon früher aus Molybdänsäure, Chlorwasserstoffsäure und metallischem Molybdän bereitete braune Oxydauflösung, worin dieses Oxyd die Zusammensetzung Mo^2O^5 zu haben schien, wurde von Neuem mit Molybdän anhaltend digerirt und gekocht.

200 C.C. gaben beim Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure 0,75136 Molybdänsäure.

Eine gleiche Menge bedurfte im Mittel so viel übermangansauren Kalis, dass dies = 0,0841 Sauerstoff war.

Das Oxyd der braunen Auflösung bestand hiernach aus:

Molybdän...	0,4937	= 46
Sauerstoff...	0,1735	16

d. h. es war genau Bioxyd, MoO^2.

Wenn nun die drei früheren Versuche etwas mehr Sauerstoff gegeben haben, so rührte dies von einer nicht ganz vollständigen Reduction her.

Die Resultate der angeführten Versuche beweisen, dass die Wirkung des Molybdäns auf die Molybdänsäure eine andere ist, als die des Zinks oder Kupfers, und dass es nicht Sesquioxyd, sondern Bioxyd bildet, wie schon Berzelius behauptet hat.

Die beiden letzten Versuche ergeben in 100 Th. des Oxyds:

c) 73,07 Metall
d) 74,0 „
(berechnet 74,2).

Gegen die Annahme, das Bioxyd sei eine Verbindung von $Mo^2O^3 + MoO^3$, spricht, dass jene braunen Auflösungen von Ammoniak gefällt werden; der Niederschlag, welcher wie Eisenoxydhydrat aussieht, ist das Hydrat des Bioxyds und im Filtrat ist ein wenig Molybdänsäure enthalten.

Ich habe versucht, diesen Niederschlag zu analysiren, was indessen mit Genauigkeit nicht ausführbar ist, da er an der Luft sich höher oxydirt und blau wird, deshalb haben die Versuche, deren Details ich hier übergehe, Resultate zwischen MoO^2 und Mo^2O^5. Dass dieser Nie-

derschlag aber das in der braunen Auflösung enthaltene Oxyd wirklich darstellt, davon habe ich mich überzeugt, indem ich die in ihm enthaltene Menge Molybdän mit derjenigen verglich, die in dem Filtrat als Molybdänsäure sich findet. Letztere war in einem Versuche $^1/_{11}$, in einem anderen $^1/_{17}$ der im Ammoniakniederschlage enthaltenen.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die braune Auflösung des Molybdänoxyds an der Luft allmälig heller wird, indem sich letzteres zu Molybdänsäure oxydirt. Hierbei entsteht die blaue intermediäre Verbindung nicht. Es ist mir nicht geglückt, durch Auflösen des Hydrats von Molybdänoxyd in zweifach-oxalsaurem Kali ein krystallisirtes Doppelsalz zu erhalten.

IV. Blaues Molybdänoxyd.

Es ist bekannt, dass sich bei der Reduction der Auflösungen von Molybdänsäure durch das Metall selbst oder durch Zink etc. zuerst eine intensiv blaue Flüssigkeit bildet, in welcher ein molybdänsaures Molybdänoxyd enthalten ist. Berzelius fand diesen Körper, den er aus molybdänsaurem Ammoniak und Molybdänchlorid darstellte und mit Salmiaklösung auswusch, $= Mo^5O^{14} = MoO^2 + 4\,MoO^3$ zusammengesetzt.

Ich habe die blaue Verbindung durch Vermischen der im Vorigen untersuchten braunen Auflösung von MoO^2 mit einer solchen von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Der Niederschlag wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Salmiaklösung ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

a) 1,752 verloren beim Erhitzen unter Luftabschluss 0,322 Wasser (mit Spuren von Ammoniak und Salmiak). Der braune Rückstand = 1,43 lieferte 1,514 Molybdänsäure.

b) 2,154 verloren 0,402 und der Rückstand = 1,752 gab 1,8196 Molybdänsäure.

Hiernach besteht dieser Rückstand aus:

	a	*b*
Molybdän.....	69,6	68,25
Sauerstoff.....	30,4	31,75
	100	100.

Dies ist die Verbindung Mo^2O^5:

2 At. Molybdän	=	92	= 69,7
5 „ Sauerstoff	=	40	= 30,3
		132	100.

Die wasserhaltige Verbindung besteht aber aus:

	a	*b*
Molybdän....	56,81	55,51
Sauerstoff....	24,81	25,93
Wasser.....	18,38	18,66
	100	100

und ist folglich $Mo^2O^5 + 3$ aq.

	berechnet		
2 At. Molybdän	=	92	= 57,86
5 „ Sauerstoff	=	40	= 25,16
3 „ Wasser	=	27	= 16,98
		159	100.

Da man nicht im Stande ist, einen solchen Körper vollkommen rein darzustellen, so wird das Resultat der Analyse der Rechnung nicht genau entsprechen.

Die blauen Molybdänverbindungen werden durch starke Basen in Molybdänsäure und Molybdänbioxyd zersetzt. Es ist daher weniger angemessen, die hier beschriebene Verbindung

$$(Mo\,O^2 + Mo\,O^3) + 3\text{ aq}$$

als

$$(Mo^2O^3 + 4\,Mo\,O^3) + 10\text{ aq}$$

anzusehen, wiewohl bei diesem etwas grösseren Wassergehalt 56,79 Molybdän, 24,69 Sauerstoff und 18,52 Wasser vorhanden sein müssten, was den Analysen näher kommt.

Bei langem Stehen des Gemisches aus Molybdänchlorid und molybdänsaurem Ammoniak bemerkt man unter dem blauen Niederschlage einen Absatz von braunen Krystallen, welche sich durch Waschen mit Alkohol absondern und bei ihrer Kleinheit nur erkennen lassen, dass sie schiefwinklige Hexaëder sind. Sie sind mit brauner Farbe durchsichtig, lösen sich leicht in Wasser auf, die gelbliche Auflösung erscheint aber trübe, wahrscheinlich durch Absatz von Molybdänbioxyd, welches sich in braunen Flocken absetzt. Silbersalze geben einen gelben, in Salpetersäure leichtlöslichen Niederschlag. Bei Luftaus-

durch die Siedehitze. Die ersten Versuche wurden dem folgend hier ebenso angestellt, allein sehr bald die Unbrauchbarkeit eingesehen. Wie Blumtritt im Eingange seiner Arbeit angegeben, entweicht 1) schon bei dem Einbringen der festen Stoffe in Wasser Gas, welches der Bestimmung entgeht; 2) werden leichtere Stoffe, wie Thon, Kreide u. s. w., mit übergerissen; 3) tritt zu häufig eine Zertrümmerung der Gefässe ein, welche zum Mindesten das Resultat unbrauchbar macht und 4) wurde endlich durch die mitgetheilten Versuche erwiesen, dass selbst gekochtes oder ganz frisch destillirtes Wasser sehr verschiedene Mengen von Gasen enthalten, je nach den äusseren Verhältnissen, welche wenigstens nicht so leicht erkennbar sind, um der Berechnung dienen zu können. Bei einem Versuche, der Constitution des Apparates dadurch mehr Beweglichkeit zu geben, dass zwischen den Röhren Kautschuk eingeschaltet wurde, ergab sich sogar das schliesslich nicht besonders auffällige Resultat, dass bei den etwas höheren Druckverhältnissen dieses Material sehr gut den Durchgang von Luft gestattete und so diese Anwendung unmöglich machte. Mögen diese Andeutungen genügen, um hinzuweisen, dass nicht nur wenige Versuche nöthig waren, um den einfachen Apparat zu begründen, welcher in vorstehender Arbeit sich angegeben findet. Die Erhitzung im Paraffinbade eignet sich nicht nur durch die leichte und angenehme Handhabung, wie auch durch die so erreichte höhere Temperatur, fast um die Hälfte höher, als die sonst gebräuchliche Temperatur des siedenden Wassers.

So zahlreich übrigens diese ersten Versuche sind, welche hier der Oeffentlichkeit übergeben wurden, so sind dieselben jedoch immerhin als die ersten noch mannigfach mangelhaften zu bezeichnen und mögen spätere Analysen auch genauere Resultate ergeben, so genügt es vor der Hand, die Bahn gebrochen zu haben, um auf diese so wichtigen Verhältnisse aufmerksam zu machen und den Weg der Untersuchung angedeutet zu haben.

Mögen diese Versuche eine eigentliche Physik des Bodens begründen helfen! Dennoch möchte ich die schon gewonnenen Resultate nicht unterschätzen, wovon die folgende, genauere Besprechung zeugen wird, worin jedoch der besseren Einsicht wegen nur die schliesslich gewonnenen Zahlen Erwähnung finden.

Wie gewöhnlich allmälig Verbesserungen und Vervollkommnungen in der Methode erkannt werden, so wurde auch hier erst später die gleichzeitige, annähernde Volumbestimmung des festen Körpers mit angegeben, d. h. die zur Analyse dienende Glasröhre wurde bis zu 5 oder 10 Cubikcentim. Inhalt mit Substanz möglichst dicht durch wiederholtes Aufklopfen gefüllt, worauf sich dann die betreffenden Angaben beziehen.

Kohlen. Es ist bekannt, dass die Kohlen ein sehr starkes Absorptionsvermögen für Gase besitzen und basirt diese Kenntniss auf den anerkannten Untersuchungen von de Saussure. Berzelius theilt dieselben folgend mit *):

„de Saussure stellte seine Versuche mit Buchsbaumkohle an, die er nach starkem Glühen unter Quecksilber ablöschte. Sie absorbirte, bei + 12° R. und 26,895″ Barometerstand, von nachfolgenden Gasen so viel mal ihr eigenes Volum, als die beigesetzten Zahlen anzeigen; nämlich:

Ammoniakgas.....	90	Chlorwasserstoffsäure..	85
schwefligsaures Gas ...	65	Schwefelwasserstoffgas	55
Sickoxydulgas.....	40	Kohlensäuregas...	35
Kohlenwasserstoff, C^4H^4	35	Kohlenoxydgas.....	9,42
Sauerstoffgas.....	9,25	Stickgas.....	7,5
Wasserstoffgas.....	1,75	Stickoxydgas.....	38

„Nach 24 Stunden hört alle Absorption auf, ausgenommen beim Sauerstoffgas, welches unaufhörlich, jedoch im abnehmenden Verhältniss eingesogen wird und dabei kohlensaures Gas bildet, welches die Kohle an sich behält. Dessenungeachtet geht die Absorption des Sauer-

*) Lehrbuch der Chemie. 1833. Bd. I. S. 281.

stoffgases in einem ganzen Jahre nicht weiter, als bis ungefähr zum 14fachen Volumen der Kohle."

„Ist die Kohle von Feuchtigkeit durchdrungen, so vermindert sich ihr Vermögen, Gase einzusaugen, um ein Bedeutendes, so dass sie nunmehr nicht halb so viel mehr aufnehmen kann; und giesst man Wasser auf eine mit Gas gesättigte Kohle, so lässt sie einen Theil davon wieder fahren. Vom kohlensauren Gase lässt die Kohle 17 Volumina fahren und behält nur 18 zurück; vom Sauerstoff giebt sie $3^1/_4$, vom Stickgase $6^1/_2$, vom Wasserstoffgase $1^1/_{10}$ Volumina wieder von sich, das Uebrige bleibt in der feuchten Kohle zurück."

Diese deshalb wörtlich gegebenen Notizen umfassen so ziemlich unsere heutigen Kenntnisse dieses Verhaltens. Es leuchtet wohl ein, dass ein derartiges Verhältniss einer Kohle zu einem bestimmten Gase nicht auf die Umstände bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer übertragen werden kann, nicht auf die Einwirkung des Gemisches der Atmosphäre mit den schwankenden Feuchtigkeitsgraden. Die Absorptionszahlen der hier besonders wichtigen Gase sind in der obigen Zusammenstellung mit gesperrt gedruckten Namen hervorgehoben.

Die Prüfungen des Herrn **Blumtritt** gingen von der zufällig vorhandenen Glühkohle des Laboratoriums, meistens Fichtenkohle, aus und zu bestimmten, selbst bereiteten Kohlensorten über, unmittelbar anschliessend auch zur Thierkohle.

100 Grm. der Substanz ergaben an C.C. Gas:

	I.	II.	III.
Gewöhnliche Holzkohle.....	111,40	217,02	—
Dieselbe angefeuchtet und unvollständig getrocknet...	196,58	106,09	117,6
Kohle von *Populus pyramidalis*	485,06	442,03	473,7
„ „ *Fraxinus excelsior*..	375,38	519,54	424,4
„ „ *Alnus glutiosa*	259,37	378,11	214,7
Thierkohle, fein gepulvert....	99,90	72,38	81,6
„ mit Salzsäure behandelt	220,62	151,59	161,8

oder 100 Volumina Kohle gaben an Volumen Gas:

Gewöhnliche Holzkohle.....	?	?	?
Dieselbe befeuchtet und unvollständig getrocknet.....	80,6	47,0	49,3
Kohle von *Populus pyramidalis*	?	177,7	213,2
„ „ *Fraxinus excelsior*..	144,9	180,8	151,4
„ „ *Alnus glutinosa*....	99,6	150,2	80,1
Thierkohle, fein gepulvert....	107,0	76,0	91,0
„ mit Salzsäure behandelt	128,8	85,5	92,5

Da diese Versuche darauf hinausgingen, die gewöhnlichen Absorptionsverhältnisse zu erforschen, so konnten natürlich nur luftfeuchte Kohlen Anwendung finden, dies erklärt demnach, auch gemäss den Untersuchungen de Saussure's, die weit geringeren Gasmengen. Alle diese Resultate sind, besonders auf Volumina bezogen, sehr bedeutend niedriger, als de Saussure bei den einzelnen Gasarten erhielt. Die Erwärmung geschah stets im Paraffinbade, bis zu 140° C. steigend und wirkte diese Temperatur während dem eigentlichen Austreiben der Gase ununterbrochen auf die Substanz ein. Trotzdem wurden nicht allein hier bei der Kohle, sondern auch bei anderen Substanzen, bei äusserlich ganz gleichem Material, sehr ungleiche Mengen von Gas erzielt, z. B. bei den ersten Versuchen mit Thierkohle, oder auch bei der gewöhnlichen Holzkohle. Erklärungen über solche Verschiedenheiten sind am Ende leicht zu geben, aber schwer zu beweisen, ob dieselben auch wirklich, z. B. in der zufällig verschiedenen Porosität u. s. w. begründet wären.

Die Gase wurden auf folgende Theile untersucht und bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Gewöhnliche Holzkohle.....	I.	100	0	0	0
	II.	100	0	0	0
Dieselbe mehr feucht.....	I.	—	0	—	—
	II.	—	2,12	9,15	—
	III.	85,60	—	—	8,13
Kohle von *Populus pyramidalis*.	I.	—	0	—	—
	II.	83,46	0	16,54	—
	III.	83,54	0	16,46	0

		Stick-stoff	Sauer-stoff	Kohlen-säure	Kohlen-oxyd
Kohle von *Fraxinus excelsior* ...	I.	76,27	14,63	9,10	—
	II.	—	15,04	—	—
	III.	75,96	14,94	9,10	0
Kohle von *Alnus gultinosa*	I.	—	0	5,42	—
	II.	—	0	—	—
	III.	88,27	0	5,42	6,31
Thierkohle	I.	—	0	—	—
	II.	55,74	0	44,26	0
	III.	52,64	0	47,36	—
Mit Salzsäure behandelt	I.	—	0	—	—
	II.	93,58	0	6,42	—
	III.	93,61	0	6,37	0

Auch auf den Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure wurde Rücksicht genommen, jedoch nur ein Mal und zwar bei der frisch dargestellten Kohle von *Populus pyramidalis* 0,042 Proc. Ammoniak gefunden, Salpetersäure, wie auch denkbar, nie.

Wie aus den in der vorhergehenden Abhandlung von Blumtritt speciell gegebenen Untersuchungen leicht ersehen werden kann, wurde die An- oder Abwesenheit des Sauerstoffs nie durch ein Experiment für erwiesen genommen, sondern sowohl die Verpuffung, wie die Absorption durch Pyrogallussäure fanden stets sich controlirende Verwendung. 0 bedeutet demgemäss in der gegebenen und den folgenden Zusammenstellungen das Resultat eines Experimentes ohne Erfolg; wo dagegen ein Strich gegeben ist, wurde die Prüfung auf die rubrificirte Substanz nicht vorgenommen, z. B. bei Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes ist in demselben Versuche nicht gleichzeitig der Sauerstoff ermittelt worden u. s. w.

Die stets hervortretenden Mengen des Stickstoffs sind wohl zuerst auffällig, aber nicht mehr, wenn man alle diese vielfältigen Versuche durchgesehen hat, da fast überall ein bedeutendes Uebermass, weit grösser, als in der atmosphärischen Mischung nachgewiesen wird. Bei der gewöhnlichen Holzkohle wurde sogar nur Stickstoff gefunden, spätere Wiederholungen ergaben noch Kohlen-

säure, allein die Gase bei der Kohle von *Alnus glutinosa* oder der mit Salzsäure behandelten Thierkohle enthielten erstere 88,3 Vol. Proc. Stickstoff, letztere sogar 93,6 Proc., demnach sehr annähernde Resultate.

Ist die Menge des Sauerstoffs zu gering, gegenüber den anderen Gasarten, so entscheidet die Verpuffung mit Wasserstoffgas natürlich nicht mehr, sondern diese geringen Quantitäten werden nur durch Absorption mit Pyrogallussäure ermittelt, weshalb der eine Versuch vielleicht keinen, der zweite eine kleine Menge von Sauerstoff erweist.

Höchst interressant ist aber jedenfalls die fast gänzliche Abwesenheit von Sauerstoff bei den Kohlen überhaupt, nur bei der frischgeglühten Kohle von *Fraxinus excelsior* findet sich eine bedeutende Menge, ein wenig auch bei der befeuchteten, gewöhnlichen Holzkohle. Zwei Mal, nämlich bei der befeuchteten Kohle und bei der Kohle von *Alnus glutinosa* wurde Kohlenoxydgas gefunden, bei den anderen Kohlen dagegen nicht. Eben so beachtenswerth sind die bedeutenden Veränderungen, welche die Thierkohle in den absorbirten Gasarten erleidet, sobald ihr durch Säure der grösste Theil der Aschenbestandtheile entzogen ist, besonders in Hinsicht auf die Kohlensäure.

Selbst innerhalb der verschiedenen Arten der frisch dargestellten Holzkohlen sind sehr erhebliche Verschiedenheiten erwiesen. Die Kohlen von *Populus pyramidalis* und *Alnus glutinosa* enthalten keinen Sauerstoff, diejenigen von *Fraxinus excelsior* auffallend viel, jedoch ist zu bedenken, dass schliesslich eine sehr kurze, oder verschieden lange Berührung mit der Atmosphäre ganz andere Resultate ergeben kann. Eben so verschieden zeigen sich die Mengen der Kohlensäure. Das Vorkommen und die Erzeugung derselben stehen im innigen Zusammenhange mit den schönen, neuen Untersuchungen von F. Varrentrapp über die Oxydation der möglichst

I.	II.	III.
67,8	50,2	42,8

Interessant ist die bedeutende Steigerung der Gasmengen durch den Uebergang der feuchten Erde in den lufttrockenen Zustand und giebt dies einen recht erwünschten Einblick in das nicht sichtbare Spiel der Gase gegenüber den Erdbestandtheilen, auf den gewaltigen Einfluss der wechselnden Befeuchtung und Trocknung des Bodens.

100 Vol. der Gase bestanden aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
frische, feuchte Erde	I.	—	0	—	—
	II.	—	2,85	24,06	—
	III.	64,34	—	—	8,75
lufttrocken.....	I.	—	0	—	—
	II.	64,35	2,39	33,26	—
	III.	65,05	1,69	—	0

Die Sauerstoffmenge ist auch hier gering, die feuchte, allerdings aus dumpfen Boden stammende Erde enthält Kohlenoxyd, die trocken um so mehr Kohlensäure. Sollte dieses Kohlenoxyd, welches wiederholt erwiesen wurde, nicht schädlich für die Pflanzen wirken?

Eisenoxyd. Es war natürlich, die Untersuchungen auf einzelne Oxyde auszudehnen und unter diesen steht das Eisenoxyd voran, wegen seiner vielfachen Verwendung und dem allgemeinen Vorkommen, namentlich als Bodenbestandtheil.

Die ersten Versuche geschahen mit Eisenoxydhydrat, wie es die chemische Fabrik von Trommsdorff in Erfurt liefert, es enthielt so geringe Mengen von Oxydul, dass Kaliumeisencyanid nur eine blaue Färbung hervorrief. Um den directen Gegensatz zu untersuchen, wurde dann Eisenoxyd durch Glühen von Eisenvitriol bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure dargestellt, sodann durch Fällung von Eisenchlorid mit Aetzammoniak

dargestelltes Hydrat untersucht, sowohl lufttrocken, als mit heissem Wasser gewaschen, als schwach geglüht.

100 Grm. Substanz gaben an C. C. Gas:

I. 278,56 II. 224,64 III. 251,57	käufliches Eisenoxydhydrat von Trommsdorff.		
IV. 34,49	frisch nach der Darstellung	durch Glühen von Eisenvitriol dargestellt.	
V. 50,49 VI. 32,98	nach längerem Liegen		
VII. 375,54,	frisch dargestellt durch Fällen von Eisenchlorid durch Ammoniak, frei von Oxydul und Ammoniak.		
VIII. 250,82,	dasselbe, ausgewaschen mit heissem Wasser.		
IX. 37,07 X. 42,69	dasselbe, schwach geglüht.		

Dieselben Versuche ergeben nach Volumen:

100 Vol. Substanz ergaben Vol. Gas:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
302,8	250,7	271,7	47,0	65,7	44,6	308,6
		VIII.	IX.	X.		
		350,9	52,2	58,8.		

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure		
I.	—	0	—	käufliches Hydrat.	
II.	32,64	1,43	65,93		
III.	35,30	0	64,70		
IV.	87,67	9,78	2,55,	frisch	durch Glühen von Vitriol dargestellt.
V.	—	17,04	—	nach längerem Liegen	
VI.	78,06	—	4,90		
VII.	26,29	3,85	69,86,	frisch gefällt	Eisenoxydhydrat.
VIII.	18,90	0,91	80,19,	warm gewaschen	
IX.	64,38	12,64	22,98	schwach	
X.	65,32	10,54	24,14	geglüht	

Die Einblicke sind jedenfalls höchst interessant und führen unmittelbar zu einigen wichtigsten Schlussfolgerungen. Für mich erhält die stets so bedeutende Menge der Kohlensäure dadurch eine Bestätigung, als es mir bei den zahlreichen Untersuchungen von Eisenoxydhydrat als pharmaceutisches Präparat stets vorgekommen ist, dass

Braunstein. 100 Grm. gepulverter Braunstein gaben an C.C. Gas:

I. 9,67; II. 11,52.

Bleioxyd. 100 Grm. Bleioxyd ergaben 7,38 C.C. Gas.

Auf 100 Vol. Substanz bezogen giebt dies Vol. Gas:

Braunstein..... I. 25,1
II. 28,7
Bleioxyd ..... 24,4.

Die Zusammensetzung der Gase war in 100 Vol.

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Braunstein..	I.	59,77	9,56	30,67
	II.	59,94	10,45	29,61
Bleioxyd....		90,17	9,83	0

Der Kohlensäuregehalt bei dem Braunstein, wie der Stickstoff bei dem Bleioxyd und der Mangel an Kohlensäure hier sind bemerkenswerth.

Thon. Mit gewöhnlichem und auch durch Salzsäure gereinigtem Thon waren eine Reihe von Versuchen zuerst unter Wasser als Sperrflüssigkeit angestellt worden, erfolgten dann nur einige weitere mit hiesigem Thon, welcher gewöhnlich bis zu 25 Proc. und mehr kohlensauren Kalk enthält. Es war Thon, wie derselbe zur Ziegelfabrikation hier verbraucht wird. Die Versuche erstreckten sich zunächst weniger auf das genaue Verhältniss des Thones zu den absorbirten Gasen, als auf einen Einblick in die Resultate, weitere jetzt im Gange befindliche Analysen bestätigen jedoch die hier mitgetheilten Angaben vollständig.

Die Prüfung auf Ammoniak ergab 0,133 Proc. Salpetersäure wurde nicht gefunden.

Derselbe den Versuchen dienende Thon wurde erst überhaupt auf den Gasgehalt geprüft, sodann etwas angefeuchtet und so untersucht und dann durch längeres Liegen und öfteres Umrühren wieder lufttrocken analysirt.

100 Grm. Thon gaben an C.C. Gas:

		angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
42,01	23,78	27,81	29,44	25,79	25,18

oder 100 Vol. Thon gaben Vol. Gas:

angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.
34,07	36,1	40,6	37,5

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Gewöhnlicher Thon	I.	—	21,94	—
	II.	63,61	—	14,45
derselbe feucht....	I.	59,79	6,14	34,07
	II.	59,28	6,65	—
wieder trocken....	I.	69,96	4,92	25,12
	II.	70,38	4,50	—

Diese Resultate schliessen sich denjenigen bei der reinen Thonerde auf das Beste an:

1. Der längere Zeit trocken gelegene Thon, welcher jedenfalls am wenigsten Wassergehalt besass, enthielt den meisten Sauerstoff gleich der bei 100° getrockneten Thonerde und die wenigste Kohlensäure.

2. Durch die Befeuchtung wird mit einem Mal die Menge des Sauerstoffs bedeutend vermindert, die Kohlensäure vermehrt.

3. Durch das neue Trocknen wird vor Allem die Aufnahme von Stickstoff begünstigt und erreicht, übersteigt sogar die Zahl bei dem lange Zeit trocken gelegenen Thone.

Die fast immer auftretende, stärkere Aufnahme von Stickstoff, ein neues und sehr beachtenswerthes Factum, zeigt sich auch hier und ganz natürlich liegen die wichtigsten Folgerungen über den Einfluss auf Bildung von Salpetersäure etc. sehr nahe, bedürfen aber noch mancher und sehr exacter Versuche, um zu einer bindenden Gewissheit zu führen. Immerhin beweist dieser stark hervortretende Wechsel der Zusammensetzung der Gase bei ein und derselben Substanz unter veränderten Verhält-

unter Wasser, wo bei vier verschiedenen Proben durch die Explosion mit Wasserstoff keine Volumverminderung erhalten werden konnte.

Die völlige Abwesenheit von Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr bemerkenswerth, sie erhalten jedoch insoweit eine Erläuterung, als im Allgemeinen bei den meisten dieser Versuche eine weit grössere Menge von Stickstoff gefunden wurde, gegenüber dem Sauerstoff.

II. 100 Grm. lufttrockener gefällter kohlensaurer Kalk ergaben C.C. Gas:

I. 67,30 II. 62,89

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

Stickstoff.....	81,61	80,09
Sauerstoff.....	18,39	20,00
Kohlensäure...	0	0

Der gefällte kohlensaure Kalk ergab demnach weit mehr Gas, als die Schlämmkreide und dasselbe nahe übereinstimmend mit dem Gemenge der Atmosphäre. auffallend ist wiederum die gänzliche Abwesenheit der Kohlensäure.

Spätere, erst im laufenden Semester wiederholte Versuche zeigen theilweise andere Resultate und mögen der Wichtigkeit halber hier noch nachträglich Erwähnung finden. Dieselben erstreckten sich sowohl auf kohlensauren Kalk, wie kohlensauren Baryt, kohlensauren Strontian und kohlensaure Magnesia, von welchen letzteren die käuflichen, künstlichen Präparate allein Anwendung fanden, demnach bei der Talkerde die käufliche, $^5/_4$kohlensaure Verbindung.

Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde. 1[0] Gramm der betreffenden kohlensauren Salze ergaben [a] C.C. Gas:

	Geschlämmte Kreide	Kohlens. Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I.	38,31	51,53	10,37	34,12	700,0[0]
II.	38,21		30,17	74,07	758,4[2]
III.	47,49		9,76		
IV.	31,91				

Am auffallendsten ist die Menge des Gases bei der so specifisch leichten kohlensauren Talkerde und dadurch wohl erklärlich, am wenigsten Gas giebt der specifisch schwerste kohlensaure Baryt. Die Menge der Kohlensäure ist, wie die folgenden Analysen ergeben werden, bei der Talkerde keineswegs überraschend gross, obgleich das bekannte Verhalten der leichten Zersetzbarkeit des Präparates sicher schon etwas Kohlensäure aus der chemischen Verbindung befreit hatte.

100 Vol. Substanz ergaben an Volumtheilen Gas:

	Geschlämmte Kreide	Kohlens. Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I.	49,0	52,0	19,4	39,0	114,8
II.	48,0		56,0	78,0	135,0
III.	55,0		17,0		
IV.	39,0				

Bei der Betrachtung der annähernden Volumverhältnisse haben sich natürlich die hohen Zahlen für Magnesia bedeutend ermässigt, sind jedoch immerhin noch die grössten.

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Schlämmkreide...	I.	75,01	14,58	10,41
	II.	75,01	15,38	9,61
	III.	72,30	13,42	14,28
	IV.	75,60	18,60	5,8
Kohlens. Kalk....	—	77,37	15,09	7,54
Kohlens. Baryt...	I.	87,50	12,50	0
	II.	86,45	13,55	0
	III.	85,72	14,28	0
Kohlens. Strontian	I.	86,85	13,15	0
	II.	83,34	13,63	3,03
Kohlens. Magnesia	I.	56,80	8,62	34,58
	II.	71,02	4,83	24,15

Diese neueren Versuche ergeben einen besseren Einklang zwischen der Schlämmkreide und dem gefällten kohlensauren Kalke, sie gewähren sämmtlich eine ver-

hältnissmässig bedeutende Menge Sauerstoff, um so beachtenswerther, als dieses allgemeine Oxydationsmittel bis jetzt fast immer in sehr zurückstehender Menge vorgefunden wurde. Die Mengen der Kohlensäure schwanken jedoch sehr auffallend. Die Gase bei kohlensaurem Baryt und Strontian stimmen sehr gut zu einander und namentlich gewährt der Strontian auch den Uebergang zu Kalk, da einmal etwas Kohlensäure nachgewiesen wurde. Bei der kohlensauren Talkerde ist bei der grossen Menge Gas es auffällig, dass nicht mehr — $^1/_3$ — an Kohlensäure darin enthalten ist.

Unleugbar geht aus diesen, stets gegenseitig sich controlirenden Versuchen wiederum hervor, dass ein und dieselbe Substanz unter geänderten Umständen andere Gasmengen und Gase erweist. Eine sehr wichtige Aufgabe bei später folgenden Versuchen muss es sein, diese Aenderungen oder die sie bedingenden Einflüsse festzustellen, auf welche hier bei diesen ersten Versuchen keine genauere Rücksicht genommen werden konnte, da die Masse des Materials, welches des Einblickes wegen untersucht werden musste, zu gross war.

Gyps. Fein zerriebener Fasergyps ergab auf 10 Gramm Substanz an C.C. Gas:

I. 14,49 II. 24,71 III. 12,57

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
I.	81,47	18,53	—
II.	81,38	18,62	0
III.	80,00	20,00	0

Trotz der verschiedenen Quantitäten Gas bei den drei angestellten Versuchen ist die Zusammensetzung so gleichartig, wie sie bei derartigen Untersuchungen nur erwartet werden kann.

Die Prüfung auf Ammoniak ergab 0,244 Proc.: Salpetersäure war nicht vorhanden.

de Saussure fand bei den Absorptionsversuchen für Gyps überhaupt äusserst niedrige Zahlen. 1 Vol.

Gyps absorbirte: Ammoniak = 0, Kohlensäure = 0,53, Stickstoff = 0,58. Diese Versuche bestätigen insofern die Resultate de Saussure's, als eigentlich nur atmosphärische Luft nachgewiesen wurde.

Eine allgemeine Uebersicht der Resultate wird einen geeigneten Einblick in diese Versuche mit so verschiedenem Material gestatten, und zwar sind dabei nur die Mittelzahlen, aus den mehrfachen Resultaten entnommen, gegeben, da diese einen augenblicklichen Vergleich bedeutend erleichtern.

Substanz:	100 Grm. gaben C. C. Gas	100 Vol. gaben Vol. Gas	100 Vol. der Gase enthielten: Stick-stoff	Sauer-stoff	Kohlen-säure	Kohlen-oxyd
ewöhnliche Holzkohle.....	164,21	—	100	0	0	0
ngefeuchtet u. wieder getrocknet	140,11	59,0	85,60	2,12	9,15	3,13
ohle von *Populus pyramidalis*	466,95	195,4	83,60	0	16,50	0
„ „ *Fraxinus excelsior*...	437,00	159,0	76,03	14,87	9,10	0
„ „ *Alnus glutinosa*.....	287,07	109,9	88,27	0	5,42	6,31
hierkohle.....	84,43	91,3	54,19	0	45,81	0
ieselbe, mit Salzsäure gereinigt	178,01	102,3	93,66	0	6,34	0
orf.....	162,58	—	44,44	4,60	50,96	0
artenerde, feucht.....	13,70	19,9	64,34	2,85	24,06	8,75
„ lufttrocken.....	38,28	53,6	64,70	2,04	33,26	0
isenoxydhydrat, käuflich.....	251,59	275,0	33,26	1,43	65,31	0
ischgefällt, lufttrocken.....	375,54	308,6	26,29	3,85	69,86	0
asselbe, heiss ausgewaschen...	250,82	350,9	18,90	0,91	80,19	0
„ schwach geglüht.....	89,88	55,5	64,85	11,59	23,56	0
isenoxyd, durch Glühen dargestellt.....	39,4	52,4	82,87	13,41	3,72	0
ionerde, lufttrocken.....	69,02	82,0	40,60	0	59,40	—
„ bei 100° C. getrocknet	10,83	13,6	83,09	16,91	0	—
raunstein.....	10.59	26,9	59,86	10,00	30.14	—
eioxyd.....	7,38	24,4	90,17	9,83	0	—
ion.....	32,89	—	64,72	20,83	14,45	—
erselbe, lange Zeit an der Luft gelegen.....	25,58	39,05	70,17	4,71	25,12	—
erselbe, wenig befeuchtet.....	28,62	35,08	59,59	6,39	34,02	—
alschlamm, lufttrocken.....	40,53	48,07	67.69	0	18,61	13,70
enig befeuchtet.....	24,12	29,2	67.34	0	30,56	2,10
ieder lufttrocken.....	26,52	30,05	67,40	9,09	16,07	7,44
hlämmkreide $^{1864}/_{65}$.....	43,48	52,4	100	0	0	—
eselbe 1865.....	38,98	48,0	74,49	15,49	10,02	—
hlensaurer Kalk, gefällt $^{1864}/_{65}$	65,09	—	80,81	19,19	0	—
„ „ „ $^{1865}/_{66}$	51,53	52,0	77,37	15,09	7,54	—
hlensaurer Baryt.....	16,77	30,8	86,56	13,44	0	—
hlensaurer Strontian.....	54,09	58,5	83,58	13,39	3,03	—
hlensaure Magnesia.....	729,21	124,9	63,92	6,72	29,36	—
ps, fein zerrieben.....	17,26	—	80,95	19,05	0	—

Bei der übersichtlichen Betrachtung dieser Resultate mag noch einmal wiederholt werden, dass die betreffenden Substanzen möglichst fest eingeklopft in dem Apparate erhitzt wurden, um so die mit Luft erfüllten Zwischenräume möglichst zu vermindern, völlig ist es natürlich unmöglich. Die so oft erwiesene Abwesenheit von Sauerstoff mag ein Beweis sein, dass dieser Ausschluss genügend erreicht wurde. Eine Nothwendigkeit war es deshalb, dass, wo es irgend anging, die Substanzen sehr fein zerrieben angewendet wurden. Die Volumbestimmungen der Substanzen geschahen durch Markirung an der Röhre, in welcher dieselben zur Erhitzung gelangten.

Wie immer bei den ersten Versuchen, lassen sich auch hier manche und gewichtige Einwendungen gegen das Verfahren anstellen, jedoch ist die Methode so genau, wie sie eben bei der Untersuchung trockner Substanzen bis jetzt geboten werden kann; Verbesserungen und Vervollkommnungen können nur erwünscht sein. Trotzdem ergeben sich unleugbar eine Reihe von wichtigsten Thatsachen aus denselben, welche die hier vorliegende Besprechung schliessen sollen:

1. Die Gase, welche durch Erhitzen trockner Substanzen ausgetrieben werden, repräsentiren nur äusserst selten (Gyps) die Mischungsverhältnisse der atmosphärischen Luft.

2. Der Stickstoff wird fast durchgängig in grösserer Quantität aufgenommen, als der Sauerstoff, scheint demnach durch die absorbirenden Substanzen leichter verdichtet und so in den einer chemischen Verbindung jedenfalls geeigneteren Zustand überführt zu werden.

3. Der Sauerstoff dagegen fehlt in diesen Gasen sehr häufig oder findet sich nur in Spuren vor.

Sei es, dass derselbe in kürzester Zeit in chemische Verbindung trete, was übrigens bei vielen der hier untersuchten Substanzen, z. B. dem Eisenoxyd, der Thon-

erde etc., nicht der Fall sein kann, oder wird er unter den gewöhnlichen Verhältnissen in weit geringerer Menge von den festen Stoffen aufgenommen und zurückgehalten.

4. Von wesentlichstem Einfluss für den Wechsel der Gasarten, die Grösse der Absorption und die Verschiedenheit der zu absorbirenden Gase ist die Befeuchtung der lufttrocknen Substanzen und das wieder folgende Trocknen derselben.

Unbedingt verdanken wir dieser naturgemässen Veränderung der Erdoberfläche, insbesondere der Vegetation führenden lockeren Erdkruste, wichtigsten Einfluss auf die Verwitterung der Gesteine, die Bildung und Zurückführung von Pflanzennahrung etc.

5. Die Kohlensäure kann als allgemeiner Bestandtheil der von festen Substanzen aufgenommenen Gase betrachtet werden, selten fehlt dieselbe, sehr oft findet sie sich in sehr grosser, auffälliger Menge, namentlich gegenüber der Mischung der Atmosphäre.

Dieses Absorptionsvermögen der festen Stoffe deutet den Weg an, wie die gewaltigen Mengen dieser unentbehrlichen Pflanzennahrung aus der Luft zur lockeren Erde gelangen.

6. Einzelne, für die Mischung der Ackererde höchst wichtige Gemengtheile besitzen das Vermögen, Kohlensäure in ganz ungewöhnlicher Quantität aufnehmen und in lockerster (mechanischer?) Verbindung zurückzuhalten. Es sind dies Eisenoxyd und Thonerde, dem folgend der Thon. Das Bindungs-, Absorptionsvermögen ist im hydratischen Zustande am stärksten und kann durch Uebergang in den dichten Oxydzustand ganz oder fast ganz aufgehoben werden.

Eisenoxydreiche Ackererden sind demgemäss fruchtbar, auch durch diese verstärkte Aufnahmefähigkeit für

Kohlensäure; ingleichen muss diese werthvolle Eigenschaft bei der Wirkung des Thones für die Vegetation mit in Rechnung gebracht werden. Der kohlensaure Kalk besitzt das gleiche Vermögen nicht oder in weit schwächerem Grade, dagegen enthalten die hier absorbirten Gase mehr Stickstoff, in andern Fällen auch Sauerstoff in sonst nicht gewöhnlicher Menge.

7. Die Kohle und das Eisenoxydhydrat ergaben die grösste Menge absorbirter Gase, bei ersterer vorwaltend Stickstoff, bei letzterem dagegen Kohlensäure.

Die organischen Stoffe, wie im Torf, in der Gartenerde, dem Saalschlamm, erweisen gleichfalls stets eine entsprechende grössere Quantität an Kohlensäure.

8. Von Ammoniak, dem gleichzeitigen Bestandtheil der Luft, findet sich äusserst wenig vor, gegenüber dem bekannten so bedeutenden Absorptionsvermögen einzelner Stoffe für dasselbe, z. B. der Kohle; allerdings ist dasselbe in der Atmosphäre nicht im freien Zustande vorhanden.

Salpetersäure wurde nur äusserst selten nachgewiesen und ist dann sicher in der Form von Salzen zugegen.

9. Verglichen mit den früher angestellten Versuchen de Saussure's über das Absorptionsvermögen einzelner Substanzen gegen bestimmte Gasarten ist die Menge der durch Erwärmung aus festen Substanzen auszutreibenden Gase gering und harmonirt mit den dort erhaltenen Resultaten gar nicht.

Es genügt wohl, hierbei auf den Mangel an Ammoniak und das Verhalten des Stickstoffs, wie der Kohlensäure, hinzuzeigen.

Chemische Untersuchung von Schafexcrementen bei gleicher Nahrung der Thiere und verschiedenem Nähreffect;

von

Demselben.

Das Material war von Hrn. Dr. Huschke in Lehesten bei Zwätzen eingesendet worden mit folgenden Notizen:

„Die betreffenden Schafe werden gemästet, wogen circa 100 Pfd. und bekamen das Stück täglich an Futter:

1/4 Pfd. Oelkuchen (1/4 im Saufen, 3/4 als Mehl auf Hackfrüchte gestreut).
1/4 Pfd. Bohnenschrot.
10 Pfd. Hackfrüchte (1/2 Kartoffeln, 1/2 Rüben) und Heu so viel sie fressen wollen.

No. I. sind Excremente von jüngeren Hammeln, No. II. von Merzern, welche ebenfalls zur Mast aufgestellt waren.

Im Ganzen frassen die Thiere ziemlich begierig, mästeten sich aber nicht so gut bei No. II. als No. I. Das Futter für beide Abtheilungen ist in Quantität und Qualität ganz gleich, wenigstens Kraftfutter und Hackfrüchte.

Kann die chemische Analyse vielleicht in den Excrementen von No. II. mehr unverdaute Nahrungsmittel nachweisen?“

Die eigentlichen Untersuchungen wurden in Folge dessen von Hrn. Stud. oec. H. Wedel ausgeführt.

Die mikroskopische Prüfung zeigte allerdings bei No. I. weit weniger an kennbaren Theilen der früheren Nahrung, die chemische Untersuchung wurde auf den Gehalt an Stickstoff und die Analysen der Aschen gerichtet.

Es wurden gefunden:

	I.	II.
Wasser, bei 100° C. entweichend ...	9,70	14,00
Asche	16,65	18,30
Verbrennliche Substanz	73,65	67,70
	100,00	100,00
Stickstoff	4,36	9,92 Prc.

oder abgesehen von dem relativen Wassergehalt bestanden 100 Theile der bei 100° C. getrockneten Excremente aus:

	junge	alte Schafe
Asche	18,4	21,3
verbrennlicher Substanz ...	81,6	78,7
	100,0	100,0
und enthielten Stickstoff	4,8	11,5 Proc.

Die Zahlen für Stickstoff genügen eigentlich schon vollständig, um den Unterschied auch bezüglich der Nahrungswirkung auszudrücken; die Excremente der alten Schafe enthalten 2,5 Mal so viel Stickstoff, als diejenigen der jungen, deren Verdauung im Stande war, grössere Mengen zu assimiliren und in Körpersubstanz zu verwandeln.

Die Aschenanalysen ergaben in 100 Theilen der Aschen:

	I. junge	II. alte Schafe
Chlor	3,33	0,15
Schwefelsäure	3,01	6,03
Phosphorsäure	15,66	13,50
Kieselsäure	5,10	2,80
Eisenoxyd	3,80	3,60
Thonerde	3,60	4,18
Manganoxydoxydul	0,40	0,80
Kalk	9,52	3,36
Talkerde	5,32	5,78
Kali	1,92	5,04
Natron	1,31	3,23
Unlösl. Rückstand ..	47,40	48,80

Auf Salze berechnet ergiebt dies:

	I. junge	II. alte Schafe
Chlornatrium	3,34	—
Chlorkalium	2,74	0,31
Kohlensaures Kali	—	5,27
Kohlensaures Natron	—	5,45
Kohlensauren Kalk	0,37	—
Talkerde	5,32	1,82
Phosphorsaures Eisenoxyd	7,17	6,75
Phosphorsaure Thonerde	8,60	10,00
Phosphorsauren Kalk	13,94	—
Phosphorsaure Tarkerde	—	8,59
Manganoxydoxydul	0,40	0,80
Schwefelsauren Kalk	4,29	8,16
Schwefelsaures Kali	1,05	2,68
Kieselsäure	5,10	2,80
Unlöslicher Rückstand	47,40	48,80
	99,72	101,43.

Die Berechnung der Salze ergiebt zunächst nur die Richtigkeit der Analysen selbst, einen besseren Einblick gewähren jedoch die einzelnen Bestandtheile, da die Annahme der Salze doch auf verschiedenen Willkürlichkeiten beruht. J. R. Rogers*) fand in, bei 100° getrockneten Schafexcrementen 13,49 Proc. Asche und die Zusammensetzung dieser folgend:

	Rogers	Reichardt I.	Reichardt II.
Kali	8,32	1,92	5,04
Natron	3,35 **)	1,31	3,23
Kalk	18,15	9,52	3,36
Talkerde	5,45	5,32	5,78
Eisenoxyd	2,11	3,80	3,60
Thonerde	?	3,60	4,18

*) Annal. der Chem. u. Pharm. LXV. 85; Reichardt, Ackerbauchemie, S. 364.

**) Ist erhöht durch das Natron von NaCl.

	Rogers	Reichardt I.	Reichardt II.
Manganoxydoxydul	Spur	0,40	0,80
Chlor	0,08	3,33	0,15
Schwefelsäure	2,69	3,01	6,03
Phosphorsäure	9,40	15,66	13,50
Kieselsäure	?	5,10	2,80
Kohlensäure *)	Spur	0,16	3,93
Unlösl. Rückstand	50,11	47,40 **)	48,80
	99,66	100,53	101,20
Asche der bei 100° getrockneten Excremente	13,49	18,40	21,28.

Selbst bei dieser angeblich ganz gleichen Mischung des Futters, wie bei den von mir mitgetheilten Untersuchungen I. und II. so weit wie möglich gegeben worden war, ist natürlich eine eben so gleichartige Zusammensetzung der Excremente, namentlich der Aschenbestandtheile derselben, nicht zu erwarten. Immerhin liegen einige zu deutliche Beweise der Verschiedenheit vor, als dass sie übersehen werden dürften:

Der Gehalt an Phosphorsäure, gegenüber der Analyse von Rogers, ist bei I. und II. bedeutender und beweist die stickstoffreichere Nahrung bei beiden überhaupt.

Auf Thonerde, wie lösliche Kieselsäure scheint Rogers nicht Rücksicht genommen zu haben, beide sind unbedingt vorhanden gewesen; erstere befindet sich demnach mit in dem Eisenoxyde, letztere wahrscheinlich in dem unlöslichen Rückstande.

Die Kieselsäure ist in der Asche von No. I. — junge Schafe — fast in doppelter Menge enthalten; entweder waren die älteren Thiere nicht im Stande, diese in dem Organismus nur wenig zu brauchende Substanz abzuscheiden und den festen Excrementen zu überlassen,

*) Durch Berechnung.

**) Die Differenz mit oben beruht auf der Berechnung der Chloride.

was weniger glaublich sein dürfte, oder dieselben hatten überhaupt weniger Kieselsäure haltende Pflanzen — Heu — gefressen.

Damit dürfte auch der höhere Gehalt an Kalk bei No. I. zusammenhängen und die bedeutend grössere Menge in der Analyse von Rogers.

Am interessantesten ist aber jedenfalls das Verhältniss des Chlors und der Chloride.

Die jungen Schafe zeigen in den festen Excrementen einen ansehnlichen Chlorgehalt — Chlornatrium und Chlorkalium —, die älteren haben diese Beförderungsmittel der Verdauung für ihre Ernährung verbraucht.

Kali wie Natron sind von den jungen Schafen mehr verbraucht worden, bei den älteren weniger aufgenommen und die Analyse von Rogers würde nach mehren solchen Uebereinstimmungen beweisen, dass die Excremente von alten oder schwerer verdauenden Thieren entnommen waren.

Es liegt nahe, von dem Mangel an Chlor in den festen Excrementen auf eine grössere Gabe von Salz zu schliessen, wie ja thatsächlich ältere Thiere mehr davon zur Verdauung verwenden, und jedenfalls erweist auch die chemische Untersuchung den sehr verschiedenen Nähreffect bei gleicher Kost und verschiedenem Alter der Thiere. Eine jetzt nicht mehr mögliche Untersuchung der flüssigen Excremente derselben Thiere würde schliesslich den vollständigen Einblick gewährt haben.

Zur Resorption des Phosphors.

Vorläufige Mittheilung

von

Dr. Th. Husemann und Dr. W. Marmé,
Docenten zu Göttingen *).

Ueber die Wirkung des Phosphors bestehen gegenwärtig, nachdem die von Schuchardt vertretene Ansicht,

*) Im Separatabdruck eingesandt. D. R.

weit wir dieselben für jetzt veröffentlichen wollen, fassen wir folgendermassen zusammen:

1. Der Phosphor wird — wenigstens zum Theil — als solcher resorbirt. Bringt man toxische Dosen von Phosphor in Oel gelöst in den Magen ein, so kann man vermittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens den Phosphor als solchen in der Leber constant nachweisen, wenn die Thiere 2—3 Stunden nach der Vergiftung getödtet werden oder wenn dieselben in Folge der Intoxication rasch zu Grunde gehen.

2. Der Nachweis in der Leber ist sowohl bei Herbivoren (Kaninchen) wie auch bei Carnivoren (Katzen und Hunden) möglich.

3. Die Dosis, deren es bedarf, um positive Resultate in Hinsicht des Nachweises des Phosphors in der Leber zu erhalten, ist eine sehr geringe. Wir haben das Leuchten im Mitscherlich'schen Apparate nach der Darreichung von 1 C. C. concentrirten Phosphoröls bei 5 Stunden nach der Vergiftung getödteten Kaninchen, so wie verschiedentlich nach 2 C. C. bei in Folge der Intoxication nach 4 Stunden gestorbenen Kaninchen in exquisirter Weise beobachtet. Die Gaben, bei welchen wir den Phosphor als solchen in der Leber nachwiesen, entsprechen 0,500—0,020 Grm.

4. Der Nachweis des Phosphors in der Leber gelingt auch dann, wenn die Exenteration erst mehrere (12—20) Stunden nach dem Tode geschieht.

5. In einzelnen Fällen, jedoch nicht constant, zeigt sich beim Zerschneiden der Leber unter SO^3-haltigem Wasser ein exquisiter Phosphorgeruch.

6. Auch im Herzen und dessen Inhalt ist Phosphor als solcher vorhanden. Mittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens haben wir ihn wiederholt bei Thieren, welche nach Darreichung grösserer Mengen Phosphoröl gestorben sind, exquisit nachgewiesen.

7. Der Nachweis des Phosphors im Herzen und dessen Inhalt ist bei Herbi- und Carnivoren möglich.

8. Derselbe gelingt auch dann, wenn die Section des Thieres erst 20 Stunden nach dem Tode statt findet.

9. Für den gerichtlich-chemischen Nachweis der Phosphorvergiftung kann bei acut verlaufener Intoxication die Anwendung des Mitscherlich'schen Verfahrens auf Leber und Herz brauchbare Resultate liefern.

10. Da das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate in sehr verschiedener Weise statt findet und an den verschiedensten Stellen des Rohres bisweilen sogar in der Vorlage beginnen kann, so ist grosse Aufmerksamkeit erforderlich und um ein Uebersehen des Phänomens zu verhüten, ist die Benutzung des Apparates in der von seinem Urheber ursprünglich angegebenen Form am vortheilhaftesten, ist die Anstellung des Versuchs in absolut dunklem Raume, ferner eine ganz allmälige Erwärmung des Destillationskolbens und eine hinreichend lange Fortsetzung der Destillation von besonderer Bedeutung.

In Hinsicht der bisher aufgestellten Theorien der Phosphorvergiftung ergeben unsere Versuche die Unhaltbarkeit derjenigen, welche eine im Magen bis zur höchsten Stufe gediehene Oxydation des Phosphors fordert und aus der dort gebildeten Oxydationsstufe die entfernen Wirkungen des *Phosphorismus acutus* ableitet. Dass der Phosphor als solcher diese bewirkt, geht aus der von uns nachgewiesenen Resorption desselben nicht hervor, da seiner Oxydation im Blute kein Hinderniss im Wege steht. Ueberhaupt ist die Phosphorvergiftung wohl ein viel complicirterer Vorgang, als dass er in einseitigen Theorien, ob der Phosphor als solcher oder durch seine Oxydationsstufen wirke, eine ausreichende Erklärung findet. Bewiesen aber ist durch unsere angegebenen Versuche, dass der Phosphor theilweise als solcher in das Blut übergeht, und hier selbst bei dem Tode der Thiere und mehrere Stunden nach demselben nicht vollständig oxydirt ist.

eingetrocknetes arsensaures Natron in 40 Gewth. kalten Wassers gelöst, letztere Lösung zu der ersteren unter beständigem Umrühren gesetzt, der entstandene Niederschlag nach erfolgtem Ablagern auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe auf Zusatz von Baryumchlorid keine Trübung mehr erlitt, dann das Filter auf einer mehrfachen Lage von Druckpapier ausgebreitet, an der freien Luft ohne künstliche Wärme getrocknet, hierauf fein gerieben und in ein Glas verschlossen.

Der Niederschlag sieht, wie das analoge Phosphat im Anfange weiss aus; während aber dieses bei seiner theilweisen höheren Oxydation an der Luft eine blaue Farbe annimmt, geht die Farbe des arsensauren Eisenoxyduls unter denselben Umständen in dunkles Olivengrün über. Ein anderer Unterschied dieser beiden Präparate ist der, dass das Phosphat beim Trocknen seine lockere Beschaffenheit behält und sich leicht vom Papier abtrennen lässt, das Arseniat dagegen beim Trocknen zu festen Stücken zusammenschrumpft, an denen das Papier so stark haftet, dass es nur theilweise davon zu befreien ist. Will man daher am Arseniat nichts verlieren und auch keine Papierfasern darin haben, so thut man am besten, es noch feucht vom Filter auf eine Glasplatte oder einen flachen Porcellanteller zu streichen und darauf vollends austrocknen zu lassen.

Die getrockneten Stücke des Präparats besitzen eine tief grasgrüne Farbe, und geben durch Zerreiben ein dunkel olivengrünes Pulver. Bei 100° nimmt es unter Verlust des grösseren Theils Wasser eine graugrünliche Farbe an; in der Glühhitze entweicht der Rest des Wassers und der Rückstand sieht nun graubräunlich aus. Arsensäure geht dabei nicht fort. In Wasser löst es sich nicht; Salzsäure löst es leicht mit goldgelber Farbe auf; diese Lösung wird durch Kaliumeisencyanid dunkelblau gefällt und durch Kaliumschwefelcyanid blutroth gefärbt.

Zur Analyse wurde die Verbindung verwendet, nach-

dem sie fein gepulvert einige Tage unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium gelegen hatte.

I. 10 Gran davon löste man in Salzsäure, setzte der Lösung einige Blättchen chlorsaures Kali hinzu und erhitzte, um alles Eisen in Oxyd überzuführen, fügte dann Kalilauge im Ueberschuss hinzu, verdampfte zur Trockne, glühte die Masse schwach und behandelte sie mit Wasser. Das dabei ungelöst gebliebene Eisenoxyd wog nach dem Glühen 3,872 Gran.

Die kalinische Flüssigkeit lieferte durch Uebersättigen mit Salzsäure, Zusatz von schwefelsaurer Magnesia nebst Salmiak, dann Ammoniak, und weitere Behandlung der gefällten arsensauren Ammoniak-Magnesia, 5,120 Gran $2\,MgO + AsO^5$, worin 3,799 Gran Arsensäure.

II. In den Eisenoxyduloxyd-Phosphaten hatte ich das neben dem Oxydule vorhandene Oxyd stets durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung und Berechnung aus dem Gewichte des dadurch ausgeschiedenen Schwefels quantitativ bestimmt. Da sich dieser Weg bei dem Arseniate nicht benutzen liess (weil dabei auch die Arsensäure mit in den Process gezogen wurde), so bediente ich mich hier des Kupferchlorürs nach dem vor Kurzem von Cl. Winkler im Journ. für prakt. Chem. Bd. XCV. S. 417 ausführlich beschriebenen Verfahren. Meine Kupferchlorürlösung war von der Beschaffenheit, dass 9,6 C.C. derselben 1,6 Gran Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls zurückführten, mithin 2,2857 Gran Eisenoxyd anzeigten. 10 Gran meines Arseniats in Salzsäure kalt gelöst, mit Wasser verdünnt und mit ein paar Tropfen Schwefelcyankaliumlösung versetzt, verlangten bis zu dem Puncte, wo die durch letzteres Reagens hervorgebrachte Röthung wieder verschwand, 8,1 C.C. Kupferchlorürlösung, welche daher 1,9285 Gr. Eisenoxyd entsprechen. Diese von den in I. erhaltenen 3,872 Gr. Eisenoxyd abgezogen, bleiben 1,9435 Gr., welche 1,7491 Gr. Eisenoxydul entsprechen.

Den Verlust von 10 Gran als Wasser angesetzt, er-

thümliche Verhalten des Santonins, seine Unlöslichkeit in Säuren und seine Löslichkeit in Alkalien mag zum grossen Theil Schuld sein, dass man einem Artikel bisher wenig Gehör schenkte, der es aber um so mehr verdient, als hier einem absichtlichen oder zufälligen Betruge Thür und Fenster geöffnet sind, nämlich die Prüfung der Santonintabletten. Obwohl die neueren Pharmakopöen sämmtlich hierzu Vorschriften geben, jede derselben einen Gehalt von $^1/_2$ Gran Santonin vorschreibt, so sind es im Allgemeinen weniger Apotheker, als vielmehr Conditoren, die mit der Verfertigung sich abgeben. Der Preis derselben, durch Concurrenz nach und nach herabgedrückt, gestattet einen geringeren Nutzen, und so scheint es fast auf der Hand zu liegen, dass entweder die Menge des Santonins vermindert, oder die des Zuckers vermehrt wird, um noch in lohnender Weise zu arbeiten. In einer der letzten Privatversammlungen von Collegen in Bietigheim ward nicht allein des geringen Nutzens bei der Bereitung, sondern auch einer groben Nichtberücksichtigung des Santoningehalts gedacht, welche Umstände mich bewogen, die Bestimmung des Santonins quantitativ zu versuchen.

College P. in Murrthal, der längere Zeit die Anfertigung von Santonintabletten unter seiner Aufsicht durch einen Conditor besorgen liess, erwähnt bei der Empfehlung seines Präparats die Chloroformprobe, ohne jedoch das Nähere darüber zu bemerken. Da die Anwendung anderer Lösungsmittel umständlicher, auch die Resultate (bei Anwendung von Alkalien) ungenauer sich zeigten, so wurde das Chloroform als Lösungsmittel angewandt.

Zwei Fragen waren indessen vor Allem zu beantworten: 1) löst Chloroform in der That nur Santonin und nicht auch Zucker? und 2) welche Menge des Lösungsmittels muss angewandt werden, um alles Santonin in Lösung zu bekommen? Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass nur reines Chloroform angewandt werden darf, das keine Spur einer sauren Reaction zeigt

und auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand hinterlässt.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden zwei Santonintabletten in einem erwärmten Porcellanmörser zerrieben und das Pulver einer mässigen Wärme ausgesetzt, um alle hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen. Es scheint mir dies um so nöthiger, als die Conditoren zur Erzielung eines steiferen Eiweissschaumes einen kleinen Zusatz von Essigsäure machen. Wird dieses scharf ausgetrocknete Pulver mit Chloroform digerirt, abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade abdestillirt, so bleibt das Santonin zurück als weisse krystallinische Kruste, welche, mit Wasser übergossen, einige Stunden in Berührung damit blieb. Das Filtrat mit Kupfervitriollösung und Aetznatron versetzt, gab sogleich einen hellblauen, voluminösen Niederschlag, der beim Erhitzen sich schwärzte. Die Gegenwart von Zucker ist demnach nicht nachzuweisen und darf also mit Bestimmtheit angenommen werden, dass aus dem von Feuchtigkeit befreiten Pulver Chloroform nur Santonin auflöst.

Die Beantwortung der zweiten Frage hat ebenfalls keine Schwierigkeit, da das Santonin in Chloroform leicht löslich ist; vielmehr hängt das Meiste vom Apparate ab, der die Gewinnung des Chloroforms gestattet ohne einen zu grossen Verlust. Mit 1 Unze Chloroform lässt sich in einem entsprechenden Deplacirungs-Apparate der Gehalt von 1—2 Tabletten an Santonin vollständig ausziehen in der Weise, dass die letzten Tropfen des ablaufenden Chloroforms auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand hinterlassen, also das früher Abgelaufene den ganzen Santoningehalt enthält. Sollte indessen die Methode praktisch werden, so müsste dieselbe möglichst genau sein neben geringstem Verlust an Lösungsmittel. Ich habe die gleichen Quantitäten Material mit $1\frac{1}{2}$ — 3 Unzen Chloroform behandelt und niemals betrug der Verlust mehr als 9—11 Proc.; letzterer steckt zu $\frac{3}{4}$ in der ausgezogenen Masse und kann bis zur angegebenen Grösse

wie ich weiter unten mittheilen werde, wieder gewonnen werden, so dass der wirkliche Verlust an Chloroform kaum in Betracht kommt.

Die Bestimmung des Santonins ist eine directe und erfordert deshalb die grösste Genauigkeit und eine sehr feine Waage. Ich bediente mich eines 2″ hohen, etwas bauchigen und 1″ weiten Glases, das etwa 4 Unzen Wasser fasst, auf dasselbe passt ein Kork, der mittelst einer einfachen Bohrung eine an einem Ende ausgezogene Glasröhre durchschieben lässt. In dieselbe wird, nachdem sie vollständig ausgetrocknet ist, ein kleiner Bausch von Baumwolle ziemlich fest eingeschoben, hierauf das Pulver geschüttelt, Porcellanmörser und Glanzpapier mit Baumwolle aus- und abgerieben und so auf das fest anliegende Pulver ein Baumwollenpfropf gesetzt, der auch das Innere der Röhre reinigt. Der Kolben wurde zuvor wohl gereinigt und im Wasserbade bei 100° ausgetrocknet und gewogen. Nachdem mittelst des Korkes die Röhre aufgesetzt ist und der Apparat mit Hülfe eines Stativs hinlängliche Festigkeit erhalten hat, wird das Chloroform aufgegossen und die obere Mündung der Röhre mit einem Kork leicht verschlossen. Anfangs bediente ich mich einer Röhre, welche etwa 12 C.C. fasste und 1′ lang war; das Pulver mit der Baumwolle nahm etwa $^1/_3$ der Röhre ein und das Chloroform musste nach und nach aufgegossen werden. Später nahm ich eine weitere, doppelt so lange Röhre, welche 60 C.C. fasste, goss alles Chloroform auf einmal auf und erreichte meinen Zweck in etwas kürzerer Zeit. Die Flüssigkeitssäule war jetzt 10—15mal höher als die Pulverschicht und lief leicht und ziemlich vollständig ab. Die Procedur der Deplacirung findet schneller oder langsamer statt, je nachdem das Pulver mehr oder weniger fest eingestampft ist, und giebt hier die eigene Praxis den besten Anhaltspunct.

Nachdem alle Flüssigkeit abgelaufen, giesst man 10 bis 12 Tropfen Chloroform auf, nimmt das Glas mit dem

abgelaufenen Chloroform weg, fängt die nun herabrinnenden Tropfen in einem reinen Uhrglase auf und lässt in gelinder Wärme verdunsten; bleibt kein Rückstand, so war die Masse vollständig von Santonin befreit. Das Glas, die Chloroformlösung enthaltend, wird mit einem durchbohrten massiven Kautschukstopfen und einer einmal gebogenen Glasröhre versehen und mit einem kleinen Liebig'schen Kühlapparate aus Glas verbunden ein lang- und enghalsiges Kochfläschchen und im Wasserbade das Chloroform abdestillirt. Nachdem das Gefäss leer geworden, kommt dasselbe in den durch kochendes Wasser erhitzten kupfernen Trockenschrank, wird vollständig ausgetrocknet und dann gewogen. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde, das würtemb. Medicinalpfund von 12 Unzen = 357,6337 Grm. gesetzt, 1 Gran = 0,06209 Grm. angenommen.

I. 2 Stück Santonintabletten aus einer Stuttgarter Apotheke entnommen, wogen zusammen 68 Gran und gaben 0,047 Grm. Santonin = 0,7569 Gran.

II. 2 Stück, die aus einer andern Stuttgarter Apotheke entnommen, wogen 65 Gran und gaben 0,054 Grm. Santonin = 0,8374 Gran.

III. 1 Stück dito aus einer dritten Stuttgarter Apotheke entnommen, wog 45 Gran und gab 0,042 Grm. Santonin = 0,6764 Gran.

IV. 2 Stück dito aus derselben Officin wogen 63 Gran und gaben 0,055 Grm. Santonin = 0,8858 Gran.

V. 3 Stück aus einer hessischen Apotheke aus Darmstadt bezogen, wogen 87 Gran und gaben 0,063 Grm. Santonin = 1,0146 Gran.

VI. 4 Stück aus meiner jetzigen Quelle bezogen, wogen 95 Gran und gaben 0,112 Grm. Santonin = 1,8038 Gran.

VII. 1 Stück aus meiner früheren Quelle bezogen, wog 38 Gran und gab 0,926 Grm. Santonin = 0,4187 Gran.

Berechnet man die erhaltenen Resultate auf 1 Stück

(unter Annahme, dass dieselben gleich schwer gewogen haben) und stellt das Gewicht und den Gehalt an Santonin neben einander, so erhalten wir:

Von	I.	wiegt	1	Stück	34	Gran	u.	enthält	0,3784	Gran Santonin
„	II.	„	„		32½	„	„	„	0,4187	„ „
„	III.	„	„		45	„	„	„	0,6764	„ „
„	IV.	„	„		31½	„	„	„	0,4429	„ „
„	V.	„	„		29	„	„	„	0,3382	„ „
„	VI.	„	„		23¾	„	„	„	0,4509	„ „
„	VII.	„	„		38	„	„	„	0,4187	„ „

Vergleicht man den Gehalt der Tabletten an Santonin unter einander und nimmt das Product III., das die doppelte Schwere eines gewöhnlichen hat, aus, so sehen wir, dass keines wirklich ½ Gran enthält, am nächsten daran stehen VI. und IV., passiren mögen II. und VII., entschieden zu wenig enthalten I. und V.

Diese Betrachtung ergiebt sich aber nicht ganz als richtig; sie basirt auf dem Gehalt an Santonin und lässt das Gewicht des einzelnen Stückes ausser Acht, welches zwischen 23¾ und 38 Gran schwankt, wenn wir das Product III. als aussergewöhnlich ausschliessen. Die Verwendung von 2 und 3 Stück Tabletten, ohne das Gewicht jeder einzelnen vorher bestimmt zu haben, ist dadurch zu erklären, dass dieselben durch den Transport gelitten hatten und theilweise zerbröckelt waren. Dass es unrichtig ist, aus VI., welches 4 Tabletten im Gewicht von 95 Gran, einfach das Mittel = 23¾ Gran zu nehmen, kann wie folgt nachgewiesen werden.

VI. 4 Stück aus meiner jetzigen Quelle bezogen, wogen 95 Gran und zwar:

1.	wog	31	Gran,	enthält	0,03654	Grm.	=	0,5884	Gran	Santonin
2.	„	24	„	„	0,02829	„	=	0,4556	„	„
3.	„	20	„	„	0,0238	„	=	0,3833	„	„
4.	„	20	„	„	0,0239	„	=	0,3833	„	„
		95	Gran		0,112	Grm.		1,8106	Gran	Santonin

Während nach der oberen Zusammenstellung Ver-

such VI. das beste Resultat gab, zeigt die untere, dass 1. mehr als $^1/_2$ Gran, 2. $^1/_{10}$ weniger als $^1/_2$ Gran enthält, 3. und 4. dagegen nur etwa $^2/_3$ von $^1/_2$ Gran.

Es lassen sich die Resultate noch unter einander vergleichen a) nach dem Verhältniss des Santonins zur Masse und b) nach dem Gehalt des Santonins, den vorgeschriebenen Gran = 100 gesetzt.

a) Das Verhältniss des Santonins zur Masse ist:

bei VI. wie 1 : 52,66
„ III. „ 1 : 66,53
„ IV. „ 1 : 71,12
„ II. „ 1 : 77,62
„ V. „ 1 : 85,74
„ I. „ 1 : 89,84
„ VII. „ 1 : 90,75.

b) Der Gehalt des Santonins: $^1/_2$ Gran = 100 gesetzt (der Versuch III. hierbei ausgeschlossen), so enthält:

V. 67,64 Proc.
I. 65,69 „
VII. 83,74 „
II. 83,73 „
IV. 88,58 „
VI. 90,19 „

Während nach der Zusammenstellung von a) mit der Zunahme der Masse die Menge des Santonins abnimmt, jedoch nicht ganz consequent, giebt die von b) ein Resultat, das dem bereits oben gegebenen nahe kommt; nehmen wir als grösste Abweichung von $^1/_2$ Gran ein Manco von 20 Proc. an, so wären VII., II., IV. und VI. noch zu dulden, V. und I. dagegen auszuschliessen, was wir schon oben angegeben.

So lange das Gewicht der Santonintabletten so grosse Schwankungen zeigt, wird es mit dem anbefohlenen $^1/_2$ Gran seine Schwierigkeiten haben. Dagegen kann ich diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne der Aeusserung meines ehrenwerthen Collegen Jessen in Plauen zu er-

aber in Erwägung zieht, dass das Loth *Resina Jalappae e stipit.* in den Preislisten der Droguisten mit etwa 5 Ngr., das reine Wurzelharz aber mit 24 Ngr. notirt ist, so kann dem Apotheker eine möglicher Weise statt gefundene Mischung beider Harze nicht gleichgültig sein.

Bernatzik giebt in seinen sehr umfangreichen Untersuchungen über *Rad. Jalappae* ein Methode der Nachweisung des Stengelharzes im Wurzelharze, welche auf den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Grundbestandtheile beider Harze in Chloroform beruht; allein diese Methode hat den Uebelstand, dass sie erstens längeren Zeitaufwand, so wie mehrfache sehr subtile Wägungen und einen nicht unbeträchtlichen Chloroformverbrauch erfordert, schliesslich aber kaum ein quantitatives sondern mehr nur ein qualitatives Resultat ergiebt.

Indem ich mich nun bemühte, eine andere Methode aufzufinden, welche obige Uebelstände vermeidet, glaubte ich keine bessere wählen zu können, als diejenige, welche sich auf das specifische Gewicht gründet. Bekanntlich ist das Jalappenwurzelharz sehr schwer, das Stengelharz aber bedeutend leichter, es lag also ganz nahe, dieses Moment zur quantitativen Bestimmung beider Harze zu benutzen.

Um das specifische Gewicht des Jalappenharzes zu finden, zerbricht man dasselbe in kleine Stückchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes oder darüber, bringt eine gerade Anzahl derselben in ein gewöhnliches Mixturglas, übergiesst mit Glycerin und setzt nun nach und nach so viel Wasser zu, bis nach dem Schütteln und Ruhigstehenlassen die eine Hälfte der Stückchen nach oben, die andere Hälfte nach unten zu drängt; das so erhaltene, von den Harzstückchen befreite, verdünnte Glycerin bringt man nun in das 1000 Granglas, bestimmt hierdurch das spec. Gewicht und hat somit auch das des Jalappenharzes. Ich fand auf diese Weise das spec. Gewicht von selbstbereitetem Wurzelharz zu 1,146, das von

selbstbereitetem Stengelharz zu 1,047, während ein mir zur Untersuchung übergebenes Jalappenharz ein spec. Gewicht von nur 1,136 zeigte.

Hält man diese Zahlen, deren Richtigkeit durch mehrfache Versuche festgestellt wurde, fest, so ist es sehr leicht, den Procentgehalt des Stengelharzes im Wurzelharze zu bestimmen. Bezeichnen wir das spec. Gewicht des Wurzelharzes mit a, das spec. Gewicht des Stengelharzes mit b und ferner die verschiedenen Mengen beider Harze in einer Mischung derselben entsprechend mit x und y, das spec. Gewicht der Mischung aber mit c, so verhält sich $x : y = (c - b) : (a - c)$, denn

$$\frac{x \times a + y \times b}{x + y} = c \text{ d. i. } \frac{x}{y} = \frac{c - b}{a - c.}$$

Nun ist im vorliegenden Falle a = 1146 *),
b = 1047,

es verhält sich somit in dem zu untersuchenden fraglichen Gemisch das Wurzelharz zum Stengelharz wie das spec. Gewicht des Gemisches weniger 1047 zu 1146 weniger dem spec. Gewicht des Gemisches; dies auf das von mir untersuchte Jalappenharz von 1,136 spec. Gew. angewandt, hat man:

Wurzelharz zu Stengelharz oder x zu y = (1136 — 1047) : (1146 — 1136), d. i. = 89 : 10.

Die untersuchte Probe bestand also aus 89 Theilen Wurzel- und 10 Th. Stengelharz, d. h. circa 10 Proc. Zusatz. Als praktisches Resultat ergiebt sich aber hieraus, dass, wenn man das erstere mit 24 Ngr., das letztere mit 5 Ngr. berechnet, jene Sorte nur einen Werth von 22 Ngr. hatte.

Die Ausführung der Bestimmung ist sehr einfach: man wendet zur Ermittelung des specifischen Gewichtes

*) Der leichteren Rechnung wegen sind die specifischen Gewichte nicht als gemischte Brüche, sondern als ganze Zahlen aufgeführt. K.

weder zu kleine Harzstückchen an, noch eine zu grosse Anzahl, um die Uebersicht über dieselben, da sie zuweilen mit einander adhäriren, was man durch tüchtiges Umschütteln beseitigt, zu erleichtern. Wem kein 1000 Granglas zu Gebote steht, hat eine grössere Menge Flüssigkeit anzuwenden, um sie mit dem Aräometer wiegen zu können, wenn man nicht vorzieht, ein beliebiges Glasstöpselgefäss zu tariren und auszuwiegen. Das gefundene specifische Gewicht in ganzer Zahl weniger 1047 giebt dann die Menge des Wurzelharzes an, während 1146 weniger jenes specifische Gewicht das Stengelharz repräsentirt, natürlich vorausgesetzt, dass man sich von der Abwesenheit etwaiger anderer Verunreinigungen überzeugt hat.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Giftwiesen in Westaustralien und Nordamerika;

von

Heinr. Fraas*).

Schon A. v. Humboldt macht in seinem ersten Bande „Ansichten der Natur“ p. 51 darauf aufmerksam, dass nackte, nur spärlich bewachsene Steinebenen in der Waldebene des Orinoko von den Einwohnern für Krankheiten erregend gehalten werden; — weshalb auch ganze Missionsdörfer daselbst verlassen wurden — und wirft die Frage auf: „Sollten die Steinplatten (*laxas*) bloss durch grössere Wärmestrahlung, oder auch chemisch auf den Luftkreis wirken?“ Das Interesse für diese Thatsache wird sich steigern, wenn man den, noch mehr über einen ähnlichen Gegenstand in das Einzelne eingehenden Artikel des Herrn Hofgärtners Bischof liest. Von ihm steht nämlich in der Wochenschrift „das Ausland“ Nr. 6, 1864, p. 143 unter dem Titel: „Die Giftwiese im Mac Almoresthal in Georgia“ Folgendes geschrieben: „Eine eigenthümliche Erscheinung im nordwestlichen Theil von Georgia, Süd- und Nord-Karolina, so wie auch in Tennessee, kommt in den Gebirgsgegenden vor. Man nennt sie Milch Sick (kranke Milch), die ihre Entstehung giftigen Futterplätzen verdankt.“

Herr Bischof besuchte eine derartige Wiese und fährt folgendermassen in der Beschreibung fort: „In dem tief gelegenen Thale zwischen den beiden Bergen „Lookout“

*) Durch Professor Dr. Wittstein eingesandt. D. R.

und „Peagon“ liegt eine derartige Wiese sorgfältig umzäunt, um das Vieh abzuhalten. Ihre Vegetation war so grün und üppig wie die der benachbarten Wiesen. Nachdem ich mich vorher versichert hatte, dass das Betreten dieses Platzes für Menschen keine Gefahr bringt, so war mein erster Gedanke, es müssen diese Nachtheile von giftigen Pflanzen herrühren, die an anderen Stellen, wo diese Krankheit nicht herrsche, noch unbekannt sind. Ich durchsuchte nun diesen Platz nach allen Richtungen, ohne eine mir auffallende Pflanze zu entdecken, die ich nicht auch ausserhalb der Umzäunung wieder gefunden hätte. Damit will ich zwar die Möglichkeit nicht absprechen, ob mir, bei einer so dick bewachsenen Wiese von solcher Ausdehnung eine kleine Giftpflanze nicht dennoch entgangen ist, da ich mit einiger Beklommenheit vor der Ansteckung dieser Krankheit den Platz durchsuchte; was aber meine Ansicht über giftige Pflanzen am ersten zum Schwanken brachte, war der Umstand, dass diese Stellen nur so lange jene nachtheiligen Folgen für das Vieh behalten, als der Thau auf den Gräsern haftet, und dann vermeidet auch das Vieh durch den eigenthümlichen widerlichen Geruch der Giftpflanzen instinktmässig solche Stellen.“

„Die Gebirgsformation, welche diese Gegend umgiebt, besteht aus schwarzem Schiefer, Kalk und Sandstein. Da mir natürlich keine Gelegenheit geboten war, die tödtlichen Wirkungen dieser Weide selbst zu beobachten, die in dortiger Gegend so allgemein bekannt sind, so kann ich nur erzählen, was mir aus glaubwürdiger Quelle zukam.“

„So lange Thau auf dieser Wiese liegt, sterben alle grasfressenden Thiere vom Genusse der darauf befindlichen Pflanzen, und zwar je stärker der Thau, desto schneller und heftiger die Wirkung. Ist die Wiese abgetrocknet, so schadet das Gras nicht mehr, was auch durch Erfahrungen insofern festgestellt wurde, als die Leute unter Mittagszeit das Vieh ohne Furcht auf die

Weide lassen; nur gegen den Abend wird zeitig eingetrieben."

„Besonders Pferde und Kühe gingen schon viele auf diese Art zu Grunde, und wie viele Opfer mögen gefallen sein, bis man die Gefahr auf so enge Grenzen zu beschränken vermochte. Hat das Vieh nur wenig bethaute Pflanzen gefressen, so wird die Krankheit eine langsame, und unglücklicher Weise dann erst spät erkannt, wenn die Milch und Butter des Thieres, besonders letztere, tödtlich auf den Menschen gewirkt haben. Sind auch solche vereinzelte Fälle bekannt, wo davon ergriffene Menschen gerettet wurden, so war ihre Heilung doch nur sehr unvollkommen, und sie siechten für ihre Lebenszeit. Auch das Fleisch von solchen erkrankten Thieren tödtet die Menschen und Raubthiere, und — ein Umstand, der dabei wohl zu beachten ist — selbst im gekochten Zustande behält es die giftige Eigenschaft bei. Die Erscheinungen nach dem Genusse sind folgende: Mattigkeit in den Gliedern, Traurigkeit und Ekel vor allen Speisen, heftiger Durst, hervortretende entzündete Augen, denen ein übelriechender Geruch entströmt, entzündeter Magen und Brechreiz, trockene Haut bei fast unverändertem Puls, dann der Tod."

„Fragt man nun bei den Leuten nach ihrer Meinung über die Ursache dieser höchst auffallenden Erscheinung, die leider bis zur Zeit noch nicht wissenschaftlich aufgeklärt ist, so sind ihre Ansichten sehr getheilt; manche glauben, es sei Malaria, die aber unmöglich so enge Gränzen halten würde, dass das Vieh längs der Umzäunung auch ohne Schaden des Morgens und Abends auf die Weide geht, Malaria auch noch überdies in der Ebene und an sumpfigen Stellen von allen südlichen Staaten vorkommt, ohne solche Wirkungen zu erzeugen. Andere schreiben es giftigen Ausdünstungen aus der Erde zu, und vermuthen Blei, Antimon oder Arsenik in grossen Quantitäten im Untergrund. Blei kommt allerdings in der Nähe sehr viel vor, und dass die Ausdünstung der Erde hierbei eine grosse Rolle spielt, beweisen wohl die schädlichen Niederschläge in dem Thau am besten."

Herr Bischof giebt weiter an, dass diese Gegend sehr reich an heilkräftigen Mineralquellen sei, die Eisen, Schwefel, Salze, worunter auch die der Magnesia u. s. w. mit sich führten, so wie auch dass die Vegetation eine sehr mannigfaltige und üppige sei.

Den hier aufgezählten Thatsachen zufolge wird eine Erklärung dieser giftigen Wirkung der Wiesen in Mac Almoresthal nur schwer zu geben sein. Auch sind diese Erscheinungen, welche Herr Bischoff grösstentheils ja selbst erst von anderen in Erfahrung brachte, so merkwürdiger Art, dass man berechtigt ist, über die Richtigkeit einigen Zweifel zu äussern; jedenfalls müsste man insofern die Ursache sicher gefunden werden soll, an Ort und Stelle die genauesten Beobachtungen erst anstellen.

Nach dem Mitgetheilten kann nicht angenommen werden, dass anorganische aus der Erde sublimirende Stoffe die giftige Wirkung hervorbringen, da das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein von Thau durchaus nicht modificirend den Effect des Giftes beeinflussen würde; allerdings giftige Gase, wie Schwefelwasserstoff, die vom Wasser (Thau) gelöst werden, ausgenommen.

Näher liegt die Möglichkeit, dass giftige Pflanzen oder wenigstens niedere Pflanzenorganismen, wie mikroskopische Pilze, die Ursache des Todes der darauf weidenden Thiere sein können. Wenigstens sucht man auf dieselbe Weise ganz analoge Fälle, die bei uns vorkommen und in welchen auch Rinder und Schafe gewisse Weidestrecken nicht besuchen dürfen, ohne dass sie erkranken oder sterben, zu erklären. So befinden sich in Ungarn Felder, deren Abweiden nach Gewittern die Blutstaupe bei den Schafen erzeugt, eben so in Sachsen (*siehe Körbers „Magazin der gesammten Thierheilkunde 1848“*), und im Gebirge kommen Almen vor, deren Raum so begrenzt ist, wie der der Giftwiesen in Mac Almoresthal und welche wegen des „Geräusches“, einer Krankheit des Rindes, von der dieses auf solchen Almen weidende Thier befallen wird, gemieden werden.

Die directe Ursache derartiger Erscheinungen, welche zuweilen auch ein local epidemisches Auftreten der Krankheit hervorruft und für die man keine vollkommen befriedigende Erklärung geben kann, pflegt man mit den allgemeinen Ausdrücken, wie: „Malaria, Contagium und Miasma" zu bezeichnen. (*„Dr. Wald, das Vorkommen und die Entstehung des Milzbrandes"*.)

Die Wissenschaft giebt sich natürlich mit einer solchen Erklärung nicht zufrieden, und Viele suchten daher auch die Ursache dieser so local auftretenden Krankheiten, dieses Contagiums näher zu erforschen. So wurde behauptet, der Entstehung von Pilzen, — wie oben schon angedeutet worden ist — oder von niederen Thierorganismen, deren Entwickelung durch gewisse Verhältnisse des Ortes, wie Wärme, Feuchtigkeit u. s. w. besonders hervorgerufen wird, sei es zuzuschreiben, wenn die Thiere von derartigen Krankheiten befallen werden. Hier sucht auch Körber die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob nämlich in den kümmerlich wachsenden Pflanzen (oder den Pilzen darauf), die auf den „Milzbranddistricten" wachsen und als Futter dienen, die Ursache der Krankheit liege (Gabert, Gilber, Niemau, Gerlach, Haubner und andere Thierärzte zunächst), oder ob in einem nicht greifbaren Stoffe, ähnlich den krankmachenden Stoffen in der Cholera, Malaria, Gelbfieber (vielleicht auch dem Typhus)? —

Andere glauben wieder, in den in Fäulniss begriffenen organischen Stoffen das Uebel gefunden zu haben, indem die faulenden d. h. in einer Molecularbewegung sich befindenden Stoffe von der Luft fortgerissen mit dem gesunden, thierischen Organismus in Berührung kommen, diesen mit in ihre Bewegung der Molecüle hineinziehen und so den Tod hervorrufen.

In welcher Weise niedere Pflanzenorganismen Ursache von Krankheiten und dem Tode bei verschiedenen Thieren sein können, finden wir in mehreren Beispielen in einem Artikel von Professor Frank in den „thierärztlichen

gleich von vorn herein erklären, dass die Resultate meiner Analyse dieser Gastrolobium-Art nichts zur Aufklärung der Sache beitragen, ich im Gegentheil der Ansicht von Drummond und der aller Schafzucht treibenden Landwirthe Westaustraliens mit dem Bemerken entgegentreten muss: „Das *Gastrolobium bilobum* ist — nach der chemischen Analyse zu urtheilen — nicht im Entferntesten giftig". Auch erzeugte ein Versuch, indem das lufttrockene Kraut einem Schafe direct zu fressen gegeben wurde, nicht die geringste Wirkung auf das Thier.

Vielleicht, dass eine andere Art von Gastrolobium oder Gompholobium vergiftend wirkt? — Aber bei der vorliegenden Species müssen die Beobachtungen nicht genau genug angestellt worden sein, denn sonst hätte sie Drummond nicht in der Weise beschuldigen können. Der Physiolog Isidore Pierre verlas in der Sitzung der Pariser Akademie vom 24. October eine Abhandlung über den Milzbrand bei Schafen und Rindern (*sang rate des animaux d'espèce ovine et bovine*), in der er behauptet: „dass man in der Ernährung die erste Veranlassung des Uebels zu suchen habe, dass in einer Veränderung der Fütterungsweise das beste Mittel zu seiner Bekämpfung bestehe" und schreibt dem grossen Gehalt von plastischen Substanzen im Futter, besonders der Leguminosen, die daran sehr reich sind, die Entstehung des Milzbrandes zu; siehe: „Preuss. Annal. der Landwirthsch." und „Thierärztliche Mittheil. Heft X., 65, p. 54" und was besonders für Westaustralien gelten könnte, wäre in der Satze: „In den Leguminosen, wie sie als Futter verbraucht werden, bilden die Blattorgane einen ansehnlichen Theil des Gesammtgewichts der Pflanzen; die Pflanzen erreichen aber in der trockenen Ebene der Beauce durchgängig nur eine geringe Höhe, wodurch das Verhältniss der Laubmenge zu dem Gewicht der ganzen Pflanze ein bedeutend erhöht wird. Die Thiere, welche hier weiden, verzehren demnach eine verhältnissmässig grosse Menge Blattorgane und damit Theile, welche besonders reich an

Mineralstoffen, an Eisenoxyd und vor Allem an Stickstoffverbindungen sind." Allein abgesehen davon, dass diese Meinung von Pierre im Gegensatze steht mit den Ansichten des Dr. H. Wald, der in seinem Buche: „über das Vorkommen und die Entstehung des Milzbrandes" zu dem Schlusse kommt, dass der Milzbrand stets auftritt, wo der Boden ein Moorboden und Ueberschwemmungen benachbarter Flüsse ausgesetzt ist; und ferner abgesehen davon, dass nach der Analyse die Menge der plastischen Bestandtheile in dieser Leguminose — *Gastrolobium bilobum* — nicht gross ist, was schon aus dem geringen Gehalte von Phosphorsäure (3,083 Proc. der Blattasche) erhellt, da angenommen werden kann nach den Untersuchungen des Dr. Mayer, dass die Phosphorsäure zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen einer Pflanze immer in einem geraden Verhältniss steht, siehe: „Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen von Dr. Mayer". — Ich sage abgesehen von all' dem, so ist ja noch nicht constatirt, ob die Krankheit, welcher Rind und Schaf in Westaustralien unterliegt, der Milzbrand ist. — Sehr wünschenswerth wäre es allerdings, in einem genauen Untersuchen und Feststellen der Thatsachen nicht nachzulassen, um den ganzen so interessanten Vorgang genügend erklären zu können, und wir wären Herrn Dr. Müller sehr dankbar, wenn er uns weiter behülflich wäre den Gegenstand zu studiren.

Gastrolobium bilobum gehört zu der Familie der Leguminosen und in die 17. Linn. Classe. — In Westaustralien vorkommend, bildet sie daselbst einen Strauch, der einige entfernte Aehnlichkeit mit der bei uns vorkommenden *Ononis spinosa* hat. An den holzigen Stengeltheilen befinden sich lederartige Blätter von verkehrt-herzförmiger Gestalt, die unregelmässig auf der Pflanze vertheilt sind. Die Frucht, von der zu wenig vorhanden war, um sie besonders zu untersuchen, bildet eine sehr kurze, rundliche Hülse. Die zur Untersuchung bestimmten Blätter waren ohne besonderen Geschmack und Geruch, und

zeigten überhaupt die Eigenschaften, welche die meisten Leguminosen besitzen. Bekanntlich enthält die Pflanzenfamilie überhaupt meist giftlose Species.

Der allgemeine Gang der Analyse bestand darin, dass zuerst 70 Grm. der lufttrockenen, zerkleinerten Blätter nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser und Salzsäure behandelt; dann ein anderer grösserer Theil, $1\frac{1}{2}$ Pfund, zur Destillation mit Wasser verwendet und der Rückstand und das Destillat analysirt wurden. Ein dritte Portion endlich diente zur Ermittelung der mineralischen Bestandtheile.

Chemische Untersuchung.

A. Aetherischer Auszug.

70 Grm. gröblich gepulverte, lufttrockene Blätter, die, einem damit im Kleinen angestellten Versuche zufolge, bei 110° C. getrocknet 8,4 Grm. Wasser verloren und demnach 61,60 Grm. wasserfreies Kraut repräsentiten, wurden mit Aether 10 Tage in der Temperatur eines geheizten Zimmers digerirt.

Hierauf brachte man das Ganze in einen Verdrängungsapparat und wusch mit neuen Mengen Aether so lange aus, bis dieser nicht mehr gefärbt ablief. Das erste Filtrat war von gesättigt smaragdgrüner Farbe; nebst den Waschflüssigkeiten verdunstet, hinterliess es ein dunkelgrünes aromatisch riechendes Extract, welches mit Wasser einige Zeit in mässiger Wärme behandelt wurde. Dabei schied sich eine schwarzgrüne salbenartige Masse aus und darüber befand sich eine klare weingelbe Flüssigkeit, die man durch ein Filter trennte.

I. Der filtrirte, wässerige Auszug hatte einen schwach bitteren, kratzenden Geschmack, schwach aromatischen Geruch, reagirte mässig sauer, nahm beim längeren Stehen ein opalisirendes Ansehen an und verhielt sich gegen einige Reagentien wie folgt:

Ammoniak färbte die Flüssigkeit hochgoldgelb und

erzeugte nicht nur keinen Niederschlag, sondern brachte die Opalescenz wieder zum Verschwinden.

Baryumchlorid gab nach einiger Zeit eine Trübung, die durch Salzsäure nicht wieder verschwand.

Eisenchlorid erzeugte eine Trübung von dunkelgrüner Farbe.

Neutrales essigsaures Bleioxyd bildete einen Niederschlag von graugelber Farbe.

Gerbsäure liess eine kaum merkliche Trübung allmälig entstehen.

Kalilauge verhielt sich wie Ammoniak.

Kalkwasser desgleichen.

Oxalsaures Ammoniak brachte erst nach einiger Zeit eine Trübung hervor.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkte nach längerer Zeit eine Trübung.

Einen Theil der Flüssigkeit I. verdunstete man bis zu einem kleinen Volumen und stellte sie in die Kälte, um zu ersehen, ob sich vielleicht irgend etwas Krystallinisches ausscheiden würde, was jedoch nicht der Fall war, sondern es sammelte sich nur am Boden der Schale ein wenig Harz.

a) Nachdem der abgedampfte Theil der übrigen Flüssigkeit wieder hinzugesetzt worden war, fällte man sie mit neutralem essigsauren Bleioxyde vollständig, sammelte den graugelben Niederschlag auf einem Filter, wusch ihn aus und übergoss ihn mit verdünnter Essigsäure. Er löst sich darin bis auf einen unbedeutenden Rückstand von schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyde, das entfernt wurde. Nachdem aus der essigsauren Lösung durch Sättigen mit Ammoniak der Niederschlag wieder hergestellt und gut ausgesüsst worden war, rührte man ihn mit reinem Wasser an und zersetzte ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.

Der dabei entstandene schwarze Niederschlag gab, gut ausgewaschen und getrocknet, an Alkohol nicht Lösliches ab, bestand mithin bloss aus Schwefelblei.

nen Niederschlag von Schwefelblei filtrirte man ab und nahm mit dem Filtrat, welches braungelb gefärbt, von schwach saurer Reaction war und einen etwas bitteren, zusammenziehenden Geschmack hatte, einige Reactionen vor.

Ammoniak färbte die Flüssigkeit noch dunkler braun, ohne einen Niederschlag zu erzeugen.

Kalkwasser gab einen gelben Niederschlag.

Eisenchlorid liess die Reaction auf eisengrünenden Gerbstoff eintreten. Der grössere Theil der Flüssigkeit gab beim Verdunsten einen bräunlichen, amorphen Rückstand, der im Wesentlichen nur aus mehr oder weniger zersetzter eisengrünender Gerbsäure bestand.

b) Das Filtrat von diesem hellgelben Niederschlage wurde mit Ammoniak neutralisirt, dadurch abermals ein gelber Niederschlag erhalten, dieser gewaschen, in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das entstandene Schwefelblei abfiltrirt. Die davon geschiedene Flüssigkeit, ursprünglich hellgelb, färbte sich beim Verdampfen braun, reagirte sauer und schmeckte bitter.

Ammoniak färbte dieselbe nur dunkelbraun, ohne einen Niederschlag zu erzeugen.

Kalkwasser verhielt sich wie Ammoniak.

Eisenchlorid zeigte wieder eisengrünenden Gerbstoff an.

c) Das Filtrat vom Ammoniak-Niederschlage wurde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, um das überschüssige Bleioxyd auszufällen. Das fast farblose Filtrat von dem hierdurch entstandenen Niederschlage wurde beim Eindampfen braun und schmeckte schwach sauer und bitter.

Ammoniak liess keine Veränderung darin entstehen.

Kalkwasser ebenfalls nicht und

Eisenchlorid desgleichen.

Durch Phosphor-Molybdänsäure entstand nur eine leichte Trübung, die auf Zusatz von wenig Kali stärker wurde.

Der übrige Theil der Flüssigkeit wurde mit Bleioxyd angerührt, langsam getrocknet, dann mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb wieder nur ein bitteres Extract. Dieses letztere löste man neuerdings in Wasser und versetzte die Lösung mit phosphormolybdänsaurem Natron, welches auf 1 Th. Phosphorsäure 30 Th. Molybdänsäure enthielt. Es erfolgte nur ein geringer gelblicher Niederschlag und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzte sich in der Ruhe ein krystallinischer Körper ab.

Der eben erwähnte Niederschlag wurde noch feucht mit kohlensaurem Kalk angerieben, eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und der Auszug verdunstet. Es blieb dabei jedoch kaum eine Spur zurück. Die Flüssigkeit, welche von dem durch phosphormolybdänsaurem Natron erhaltenen Niederschlage abfiltrirt war und aus welcher sich von selbst ein krystallinischer Körper abgesetzt hatte, lieferte nach weiterem Zusatz des Reagens noch mehr davon. Aber ein wie oben damit angestellter Versuch (Behandeln mit kohlensaurem Kalk, Eintrocknen, Extrahiren mit Alkohol) lieferte ebenfalls nichts, was auf ein Alkaloid hätte hindeuten können, und überhaupt ging in den Alkohol kaum eine Spur einer extractiven Materie über.

II. Der im Wasser unlösliche Theil des alkoholischen Extracts war eine tiefbraune, harzige, geruch- und geschmacklose Masse.

In Ammoniak, so wie in fixen Alkalien löste sie sich vollständig und Säuren schlugen sie aus dieser Lösung wieder nieder.

Terpenthinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform wirkten nicht merklich lösend darauf ein.

C. Wässeriger Auszug.

Das mit Aether und Alkohol behandelte Blätterpulver behandelte man drei Tage mit kaltem Wasser. Dieses nahm dadurch eine sehr schleimige, fadenziehende,

Hefe wieder ab, verdampfte das Filtrat, nachdem ihm durch Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge alle saure Reaction genommen worden war, vorsichtig zur Trockne, zerrieb die ziemlich luftbeständige Masse, schüttelte sie mit Aether, filtrirte und liess an der Luft verdunsten. Es hinterblieb ein hellgelbes, etwa 1 Drachme betragendes Extract von aromatischem Geruch und stark bitterem Geschmack. Dasselbe äusserte, einem Hunde von mittlerer Grösse eingegeben, nicht die geringste nachtheilige Wirkung.

Vorstehende Analyse hat also in den Blättern des *Gastrolobium bilobum* folgende organische Substanzen nachgewiesen:

Albumin,
Bitterstoff,
Chlorophyll,
Fettes Oel,
Eisengrünenden Gerbstoff,
Gummi,
Harz,
Oxalsäure,
Wachs und
Zucker;

in toxikologischer Beziehung sämmtlich harmloser Natur, selbst die Oxalsäure nicht ausgenommen, in Erwägung, dass sie nur in sehr geringer Menge und in der relativ unschädlichsten Verbindung (als Kalksalz) zugegen ist.

F. Quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile.

1000 Gran lufttrockne Blätter, etwas zerkleinert, wurden bei 110° C. getrocknet, wobei sie 120 Gran Wasser verloren, was 12,0 Proc. ausmacht. Die 880 Gran bei 110° C. getrockneten Blätter gaben nach dem Verbrennen 27,712 Gran Asche, wonach das lufttrockne Kraut 2,787 Proc. und das bei 100° C. getrocknete 3,149 Proc. Aschenbestandtheile enthält.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der

Asche wurde nach „Dr. Wittstein's Anleitung zur Analyse der Asche" vorgenommen.

Zusammensetzung der Asche in 100:

Chlornatrium.....	25,522	Na...10,104 Cl....15,458
Kali und Natron...	14,036	
Kalk.....	26,255	
Magnesia.....	6,792	
Thonerde.....	1,145	
Eisenoxyd.....	1,408	
Schwefelsäure.....	4,309	
Phosphorsäure.....	3,083	
Kieselsäure.....	5,814	
Kohlensäure.....	12,334	
	100,698.	

Merkwürdig ist der hohe Gehalt an Chlornatrium, der sich aus der Analyse ergeben hat, und könnte diese Thatsache darauf hinweisen, dass die Pflanze entweder an einem Orte wächst, welcher früher vom Meere eingenommen wurde, oder am Ufer des Meeres selbst ihr Gedeihen findet. Bekannt ist, dass am Meere wachsende Pflanzen immer einen überwiegenden Gehalt an Kochsalz haben.

Schlesische Gesellschaft für vaterländische Cultur.

Botanische Section. Sitzung vom 7. December.

1. Herr Generallieut. Exc. v. Jacobi gab einen Bericht über seine im verflossenen Herbst nach der Lombardei, einem Theil der Schweiz, Belgien und England unternommene Reise, wobei derselbe die wichtigsten Gärten am Comer-See und am Lago Maggiore, die botanischen Gärten zu Karlsruhe, Kew und Loewen, die Sammlungen des Barons Kerkhove d'Ousselghem und der Handelsgärtner Amb. Verschaffelt und de

Smelt zu Gent, so wie des Sir William Saunders zu Reygate bei London ausführlicher charakterisirte und insbesondere die in diesen Gärten von ihm beobachteten Agaven, mit deren monographischer Bearbeitung derselbe nunmehr beschäftigt ist, hervorhob.

2. Herr Geh. Medicinalrath Göppert hielt folgenden Vortrag über einen eigenthümlichen Bernsteinfund bei Namslau in Schlesien:

Bernstein wird in Schlesien, wie schon oft erwähnt, seit Jahrhunderten häufig, aber meistens nur vereinzelt gefunden. An 120 Fundorte habe ich notirt, 5 gehören dem Areal von Breslau selbst an, mehr als ein Drittheil den auf dem rechten Oderufer gelegenen Kreisen von Namslau, Oels und Trebnitz. Pfundschwere Stücke sind nicht selten; das grösste, ein 6pfündiges Stück mit einem tiefen, einen Wurzelabdruck zeigenden Einschnitt, kam vor 12 Jahren in der Oder bei Rosenthal, unfern Breslau vor, ein anderes von 21 Loth in der Stadtziegelei bei Schweidnitz, von $^1/_2$ Pfd. Gewicht 2 Fuss tief in lehmigem Boden bei Sprottau u. m. a.

Vor einigen Wochen enthielten unsere Tageblätter eine Notiz über Vorkommen von Bernstein bei Namslau. Da es von grossem Interesse ist, die Lagerungsverhältnisse desselben genau zu kennen, ob sie der Geschiebe- oder der tieferen blauen Letten- oder Braunkohlenformation angehören, so bat ich einen sachkundigen Freund und Collegen, Herrn Kreis-Physikus Dr. Larisch in Namslau, um nähere Auskunft und erstaunte nicht wenig darüber Folgendes zu vernehmen:

„Die Fundstätte liege etwa 300 Schritte westlich von Hennersdorf, zwei Meilen nordöstlich von Namslau, Hennersdorf selbst auf einer mässigen Erhebung, die von Schadegur bis Wellendorf in der Richtung von Norden nach Süden ein Plateau bilde, welches östlich vielfach von Waldungen mit einzelnen kleinen Höhenzügen begrenzt werde. Der Oberboden sei durchweg sandig, der Unterboden lehmig mit vielen Rollsteinen. An einer

kleinen Lehne, die sich nach Westen zu einer Wasserfurche herabsenke, habe ein Arbeiter, Namens Kühnel aus Polkowitz, beim Steinesuchen zunächst Heidengräber von 4—8 Fuss Durchmesser entdeckt, 5—15 Fuss von einander entfernt, 1 Fuss tief in sandigem Boden. Die Asche, Knochen und einzelne bronzene Geräthschaften enthaltenden Urnen hätten unter einer 5 Fuss hohen Rollsteinschicht gelegen, eine in den kleineren Gräben, zwei in den grösseren. Von den kleinen seien 10, von den grösseren 3 vorhanden. In einem solchen grösseren Grabe, zwischen den beiden, 3 Fuss von einander entfernten Urnen, von mauerartig gesetzten Steinen gedeckt — also hingelegt — habe man Bernstein in der ungefähren Menge von mindestens 8 Metzen gefunden. Den bei weitem grössten Theil desselben habe der Bernsteinwaarenfabrikant Herr Winterfeld in Breslau gekauft. Bernstein sei übrigens schon oft, zuweilen in Stücken von hohem Werth, in der Umgegend von Namslau, wie bei Nimmersdorf, Rankau u. s. w. vorgekommen, aber stets im Sande, unter welchem übrigens, namentlich an genannten Orten, auch bläulicher Letten und Mergel lagere."

Herr Winterfeld, in weiten Kreisen als Bernsteinwaarenfabrikant bekannt, hatte in der That von daher nicht weniger als 120 Pfd. gekauft. Der grösste Theil bestand aus kleineren Stücken, nur ein Paar 8- bis 10-löthige befanden sich darunter und alle waren, wohl in Folge der oberflächlichen Lage, mit einer oft tief bis ins Innere gehenden Verwitterungskruste bedeckt, oder zeigten den Charakter des Erdbernsteins, der sich eben durch diese Kruste von dem mit glatter Oberfläche versehenen frischen Seebernstein unterscheidet. An den umfangreicheren bemerkte man die Eindrücke von Wurzeln, Steinen; die zahlreichen plattenförmigen stammen aus dem Innern der Bäume, die meisten von ihrer Rinde, insbesondere die concentrisch schaligen, welche den zu verschiedenen Zeiten erfolgten Ausfluss des Harzes bezeugen.

Spuren von Bearbeitung liessen sich an keinem einzigen Stücke wahrnehmen.

Eine Quantität Rollsteine, Gneis, Syenit, Granit mit prächtigem, rothen Feldspath, also nordische Geschiebe, sah ich auch noch unter dem Bernstein als Zeugen der oberflächlichen Lage. Die ganze Quantität des vorhanden gewesenen Bernsteins vermag man mit Genauigkeit nicht mehr zu ermitteln. Notorisch war schon viel verschleppt worden, ehe Herr Winterfeld seine Ankäufe machte, und bei dem Herausnehmen selbst war man auch überhaupt nur mit geringer Sorgfalt zu Werke gegangen, da Herr Dr. Larisch, der auf mein Ersuchen sich abermals an Ort und Stelle begab, beim Oeffnen der inzwischen zugeschütteten Grabstätte noch $1^1/_2$ Mässel Bernstein zu sammeln Gelegenheit hatte.

Diese jedenfalls höchst bedeutende Quantität und die ganze Beschaffenheit der Fundstätte spricht nun, wie sich von selbst versteht, nicht für eine ursprüngliche oder natürliche, sondern nur für eine künstliche oder eine absichtlich veranlasste Ablagerung, deren Ursprung zu erforschen nicht mehr in das Gebiet der Paläontologie, sondern in das der Urgeschichte gehört, der wir es hiermit zur weiteren Beachtung übergeben. Sie möge ermitteln, ob man damit eine Huldigung des Verstorbenen bezweckte, wiewohl man hierzu, so viel ich wenigstens weiss, nur Kunstproducte aus Bernstein, nicht Rohbernstein verwendete, oder feststellen, ob wir nicht vielleicht das in Vergessenheit gerathene Lager eines Händlers der Vorzeit vor uns sehen. Jedenfalls spricht dieser ungewöhnliche, vielleicht bisher noch nirgends gemachte Fund für die ungemeine Ausdehnung des damaligen Verkehrs mit diesem interessanten Fossil, und vielleicht auch für die Wahrscheinlichkeit eines Landweges oder Karavanenzuges, der sich einst von der Donau aus durch das Waagthal oder Oberungarn nach Mannert's, Kruse's d. A. Angaben durch diese Gegenden bis zur Weichsel und Ostsee bewegte. Dass die Römer sehr viel

Bernstein auf dem Landwege bezogen, geht unter Anderem auch aus Plinius hervor, der sich überhaupt auch über den Ursprung des Bernsteins eben so verständig wie über viele andere naturhistorische Gegenstände ausspricht. Plinius erzählt von einem von Nero nach der Bernsteinküste geschickten römischen Ritter, der eine sehr bedeutende Menge Bernstein mitgebracht habe. Die Reise sei von der Donau und Pannonien ausgegangen, wo schon lange Handel und Zwischenhandel mit Bernstein getrieben worden sei. Ob das angeblich häufige Vorkommen von Münzen von Nero in Preussen mit jenen Reisen in Verbindung stehe, wie Einige meinen, lasse ich, wie billig, dahin gestellt sein. Uebrigens schenkte das ganze Alterthum dem Bernstein das regste Interesse. Thales von Milet kennt ihn und mehrere seiner merkwürdigen Eigenschaften, desgleichen Plato, Herodot, Aristoteles, Theophrast, Dioscorides, Diodor von Sicilien, Tacitus, Virgil, Ovid; Martial feierte ihn durch Epigramme u. s. w.

Somit schiene dem Bernsteinhandel ein fast zweitausendjähriges Alter vor Christi Geburt gesichert. Könnte man nun nicht hieraus, da unsere sämmtlichen schlesischen bis jetzt bekannten Heidengräber vorzugsweise nur Bronzewaaren enthalten, und unser Bernsteinfund doch jedenfalls mit ihnen in innigster Beziehung steht, nicht auch einen Schluss auf die Zeit der freilich überhaupt zu begrenzenden Bronze-Periode ziehen, welche dann in jenen Zeitraum fallen und nicht so alt sein dürfte, als man gewöhnlich annimmt? Das überall erwachte Interesse für Untersuchungen dieser Art wird auch wohl hier einst zu sicheren Resultaten führen, welche wir auch von unseren historischen Vereinen erwarten dürfen, die sich bereits eifrig mit dem schlesischen Heidenthum beschäftigen.

Schliesslich nachträglich noch ein Paar hierher gehörende Notizen:

a) In unserem Alterthumsmuseum sah ich ein mit Urnen in einem heidnischen Grabe gefundenes und mit

ähnlichem blaugrauen graphitartigen Ueberzug versehenes, ziemlich getreues Conterfei unserer Landschildkröte, vielleicht die älteste plastische Darstellung eines deutschen naturhistorischen Gegenstandes.

b) In einem Urnenbruchstück, welches Herr Theodor Oelsner, der bekannte Herausgeber der „Schlesischen Provinzial-Blätter", schon vor Jahren fand, erkennt man deutlich den Abdruck einer kleineren Blattfieder des Johannisfarn (*Aspidium Filix mas*), der ganz unbestreitbar als das älteste Bild einer Pflanze Deutschlands anzusehen ist. Dass er mit der Form der Gegenwart ganz übereinstimmt, geht daraus hervor, dass wenigstens diese Pflanze in einer so langen Zeit keine Veränderungen erlitten hat, woran man wohl in unserer Zeit erinnern darf, in welcher so Vielen, bestimmt von dem Glanze der Transmutationslehre, der Begriff der Art und ihrer Dauer bereits ganz verloren gegangen ist.

c) Unser verehrtes Mitglied, der Geheime Regierungsrath Baron von Wechmar beschrieb und bildete in unseren Verhandlungen vom Jahre 1854 den Inhalt einer von ihm bei Zedlitz, eine Meile von Steinau an der Oder, ausgegrabenen Urne ab, nämlich Werkzeuge, fertige und halbfertige Arbeiten eines Bronze-Arbeiters, so wie zwei Stückchen rothfarbigen, eigenthümlich geformten und durchbohrten, wahrscheinlich zum Anhängen bestimmten Bernsteins. Insbesondere wegen des letzteren, die mit unseren Mittheilungen in einiger Beziehung stehen, fühle ich mich auch berechtigt, auf jene damals nicht benutzte Abhandlung zurückzukommen, der es gegenwärtig gewiss nicht an der ihr gebührenden Würdigung fehlen wird. Die Bernsteinstücke oder Proben lassen zwar die Facetten noch erkennen, sind aber dennoch schon auf ihrer Oberfläche stark verwittert.

d) Nachdem das Vorstehende bereits gesetzt war, finde ich noch in einer im Jahre 1748 erschienenen merkwürdigen Abhandlung „über den Bernsteinhandel in Preussen vor der Kreuzherrn Ankunft" einen

Brief des berühmten italienischen Botanikers Paul Boccone, vom Jahre 1667 ohne weitere Nachweisung citirt, in welchem er uralte Begräbnisse in Steinsärgen um Ancona, einer alten sicilianischen Colonie beschreibt. In einer solchen habe man in der Gegend des Halses und der Brust der verweseten Leichen angereihete Corallen von Bernstein gefunden, so gross als ein Ei, und in solcher Menge, dass man damit wohl hätte einen Scheffel anfüllen können. Ich werde mich bemühen, das Original dieser literarischen Angabe aufzusuchen.

3. Das Stiftungsfest der entomologischen Section in Verbindung mit dem der botanischen Section ward auf den 28. December festgesetzt und ist an diesem Tage unter zahlreichen poetischen, humoristischen und musikalischen Beiträgen in gewohnter Heiterkeit gefeiert worden.

4. Schliesslich gab der unterzeichnete Secretär einen Bericht über die statistischen Verhältnisse der botanischen Section während seiner nunmehr 10jährigen Leitung, worauf derselbe für die Etatsperiode 1866 bis 1867 wiedergewählt wurde. F. Cohn.

Ueber ein grossartiges geologisches Phänomen auf der Insel Santorin;

von

Dr. X. Landerer.

Herodot, Pausanias und Strabo sagen, dass diese Insel sich durch einen Nachkommen vom Steine des Kadmus (= Theras) nach Kalliste, d. i. der schönsten der Inseln im griechischen Archipelagus, begeben habe, und nach dem Namen desselben wurde sie Thera genannt. In neuerer Zeit erhielt sie den Namen Santorin, nach der heiligen Irene (Santa Irene), welche daselbst den Märtyrertod starb und auch die Schutzpatronin der Insel ist.

In Folge grossartiger vulkanischer Ereignisse riss sich ein Theil der Insel los und versank, emporgehobene Hügel und ganze Inseln tauchten auf, die man Neo und Paläo Kaimene nennt. Alle vulkanischen Producte finden sich auf dieser Insel; säulenförmig gespaltene und abgerissene Basaltmassen tauchten aus dem Meere empor und die ganze Insel ist mit Lava, mit Bimssteingeröllen und Puzzolanerde bedeckt. Strabo versichert, dass man das Meer zwischen Thera und Therasia, einer kleinen Insel, habe sieden sehen, Flammen seien aus dem Meere emporgestiegen und endlich sei eine Insel zum Vorschein gekommen, die 1500 Schritte im Umfange hatte, gleich als hätte man sie mittelst einer Maschine aus dem Wasser gehoben.

Die Entstehung der kleinen verbrannten Insel (Kaimene bedeutet verbrannte Insel) fällt in das Jahr 1707. Ich will sie hier in Kürze den Freunden der Geologie mittheilen.

In der Mitte März verkündete eine furchtbare Erschütterung den Bewohnern von Thera ein grosses Ereigniss. In den Morgenstunden des folgenden Tages sah man in der Nähe der Insel etwas Schwarzes auftauchen, das die Einwohner für die Trümmer eines gescheiterten Schiffes hielten. Sie hatten sich in der Absicht genähert, um sich der Beute zu bemächtigen, als sie von einem panischen Schrecken ergriffen wurden, indem ihnen aus der Tiefe des Meeres ganze Wolken von schwarzen Steinen und Bimssteinen, die mit Conchilien bedeckt waren, entgegen kamen. Die aus dem Meere aufgetauchte Insel begann sich zu bewegen, kleine Hügel tauchten aus der Tiefe empor und Wolken des schwärzesten Rauches, welche in der Dunkelheit der Nacht gleich Feuersäulen erschienen, erhoben sich zum Himmel. Ein tiefdunkelgelber Schein bedeckte das ganze Meer, die Atmosphäre umher war so erhitzt und mit vulkanischer Asche so sehr geschwängert, dass in einer Nacht alle Trauben vertrockneten. Den ganzen Monat August vernahm man

ein fürchterliches Toben des Meeres, Berge wurden von ihrer Stelle gerückt, entstanden und verschwanden, nur die kleine Insel Kaimene blieb, leuchtend von weitem wie ein glühender Ofen. Gegen den September endlich stieg unter fürchterlichem Getöse und Krachen eine Feuersäule zu den Wolken auf, ungeheure Steinmassen wurden in die Luft geschleudert, die Insel nahm nach und nach an Umfang zu und gab sich durch ein sternförmiges Leuchten zu erkennen. Dies ist in Kürze die Entstehung dieser Inseln.

Ueber das in den Tagen des 20., 21. und 22. Januar beobachtete Ereigniss theile ich aus officiellen Nachrichten von den Ministerien Folgendes mit. In den Tagen des Januar erfolgten leichte Erdbebenstösse und mit einem Male bemerkte man das Auftauchen einer kleinen Insel, die sich in einer Zeit von 3 bis 4 Tagen von Tag zu Tage vergrösserte und nun die Höhe von 20 bis 30 Meter und einen Umfang von 18 bis 20 Meilen angenommen hat. Die gegenüber liegende Insel Neo Kaimene soll sich um einige Fuss in das Meer gesenkt haben. Durch das Dunkel der Nacht bemerkte man ein phosphorisches Leuchten und aus den Spalten, die sich auf Neo Kaimene bildeten, sollen kleine Feuersäulen emporgestiegen sein.

Die neu aufgetauchte Insel vergrössert sich von Tage zu Tage und nach den neuesten Mittheilungen soll sie schon eine Höhe von 30 Meter haben. Die ganze Oberfläche ist mit Schlamm bedeckt; die Wärme der aufgetriebenen Steinmassen soll 68° R. betragen und alle in die Nähe dieser Insel gekommenen Fische sieht man todt auf dem Meere umherschwimmen. Ein starker Geruch nach Schwefel lässt sich überall wahrnehmen und das Meerwasser ist durch das auf dem Meeresgrunde sich findende Eisenoxyd, welches von einer dort befindlichen Chalybotherme herrührt, ganz roth gefärbt.

Nach den neuesten officiellen Mittheilungen der Regierung hat die neu aufgetauchte Insel eine Länge von

Chrysothales, Isoctes, quod ter florent. Diese Sedum-Arten werden heutzutage zu Cataplasmen verwendet zum Aufzeitigen von Geschwüren und um Suppurationen zu unterhalten.

Die *Digitalis purpurea* findet sich nicht, statt derselben jedoch *Digitalis ferruginea* und *laevigata*. Diese finden sich auf den Hochgebirgen von Arkadien, auf dem Thymprest und auf dem Malevo und wird von dem Volke für ein sicheres Heilmittel gegen die Wasserscheu (*Lyssa*) gehalten, so dass in allen Fällen, wo ein Mensch von einem der Wuth verdächtigen Thiere gebissen wird, die Leute zu dieser Pflanze ihre Zuflucht nehmen, und zwar werden den Gebissenen theils Absude derselben gegeben, grösstentheils jedoch wird die Bisswunde mit der frischen Pflanze eingerieben. Besonders ist dieselbe jedoch im Gebrauch gegen den in Griechenland sehr häufig auftretenden Keuchhusten, den die Leute, da die von ihm befallenen Kinder oft ein schwarzes Aussehen bekommen, *Korakobicha*, Rabenhusten, nennen. Die Anwendung geschieht aber sehr unvorsichtig, indem die Blätter zwischen den Fingern zerrieben und in grossen Dosen in Form von Latwergen, *Mantsun* genannt, mit Honig den Kindern dargereicht werden. Die Wirkung soll ausgezeichnet sein und in einigen Tagen alle Symptome sich mildern und die Patienten sich geheilt fühlen. Dass die *Digitalis purpurea*, in grossen Dosen gegeben, dieselbe Wirkung habe, daran ist wohl nicht zu zweifeln.

— Eine in Griechenland nicht seltene Pflanze ist *Verbascum sinuatum*. Dieselbe erreicht eine Höhe von 3 — 5 Fuss. Die Blumen werden im Oriente nicht gesammelt, indem man deren schweisstreibende Eigenschaften nicht kennt, während doch Hunderte von Pfunden leicht gesammelt werden und sogar einen Ausfuhrartikel bilden könnten. Die Orientalen sind Freunde der *Flor. Tiliae*, die man *Philyra* nennt und welche die ganze Welt kennt; diese Blumen werden in jedem Krankheitsfalle als Thee angewandt. Das *Verbascum sinuatum* hat

eine sehr starke rübenförmige Wurzel. Dieselbe wird im ganzen Oriente zur Bereitung von Cataplasmen verwendet, welchen grosse Heilkräfte bei hartnäckigen Geschwüren und als Eiterung beförderndes Mittel zugeschrieben werden. Auch Absude der Wurzeln werden den Patienten innerlich gegeben. Bei Schusswunden, wo die Bleikugeln oder Schrotkörner in den Organen zurückgeblieben, sind die *Cataplasmata e radic. Verb. sinuati* nach Meinung der Orientalen das ausgezeichnetste Mittel.

— Der Dachs, *Meles Taxus*, von den Griechen *Asbolus* genannt, ist ein in Griechenland nicht gar selten vorkommendes Thier. Derselbe fügt den Weingärten vielen Schaden zu und wird deshalb verfolgt und erlegt. Das Fett desselben wird für ein specifisches Heilmittel gegen Tuberculose und gegen die im ganzen Oriente so gefürchtete Phtysis, *Ochtyka* genannt, gehalten und deshalb sehr theuer verkauft.

Eine Naturmerkwürdigkeit.

Noch einen ganz anderen Vogel als den riesigen Dodo der den Dinornis will man in Neuseeland aufgefunden haben. Aus fossilen Ueberresten, die in den Kalksteinlagern der Provinz Nelson ausgegraben worden sind, contruirt man ein beschwingtes Ungethüm, dessen Höhe auf 25 Fuss geschätzt wird. Was vorliegt, ist der Schädel, der 3′ 4″ lang und 1′ 10″ breit ist, die Augenhöhle misst $4\frac{1}{2}$″ in der Länge und $2\frac{1}{2}$″ in der Breite; ferner der Thorax ohne Halsgerippe, der sehr entwickelt, aber flach geformt ist; die stark markirten Flügel sind gross und liegen fest am Körper an, die Federn gross und dicht geschichtet. Der berühmte englische Physiologe Owen aber bestreitet die Hypothese; war auch Neuseeland die Heimath gewaltiger Vögel, so hat doch der Kopf des Dinornis, der dreimal so gross war als der Strauss, nicht mehr als 8″ in der Länge. Owen schliesst aus den zu

Gebote stehenden Angaben, dass die Ueberreste vielmehr einem Reptil von dem Geschlechte der Saurier angehört haben, und dem „Kalksteinlager", in welchem sie zur Versteinerung gelangten, vindicirt er daher das Alter der Liasformation. Knochen eines Plesiosaurus waren in derselben Provinz im Jahre 1861 entdeckt worden; die jetzt zur Erscheinung gekommenen sind anderer Art. Nur um einen Rückenwirbel oder eine der Federn (wenn sie existiren) des vermeintlichen Vogelungeheuers bittet der gelehrte Naturforscher, um dafür mit umgehender Post den Namen des Geschöpfes einzusenden. — Da eben von der Ornithologie der Südsee die Rede ist, so sei hier angefügt, dass die englische Firma Gibbs, Bright u. Co. eine grosse Quantität von Vogelüberresten, die in ihrer Eigenschaft als solche jedoch unanfechtbar sind und zugleich einem praktischen Nutzen dienen, von der erst vor kurzem im Stillen Weltmeere entdeckten Insel Malden nach England eingeführt hat, nämlich zwei Schiffsladungen Guano. Derselbe soll reich an Phosphaten sein und dem Peruanischen Guano an Qualität nicht nachstehen. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

III. Monatsbericht.

Silicium-Eisen.

Verbindungen des Siliciums mit Eisen hat H. Hahn in folgenden Weisen erhalten:

1) 60 Grm. Kieselfluornatrium, 20 Grm. Natrium, 22 Grm. Gussstahl und 60 Grm. Zink mit Kochsalz wurden in einem schwach glühenden Tiegel $1^1/_2$ Stunde lang im Gebläseofen erhitzt. Der entstandene Regulus, der eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Wöhler erhaltenen Siliciummangan hat, ist äusserst hart und spröde, auf dem Bruche weiss, mit ausgeprägtem krystallinisch-blätterigen Gefüge, ohne ausgeschiedenes Silicium, nicht unbedeutend magnetisch und von 7,018 spec. Gew. bei 17^0. Zur Analyse wurde er im Chlorstrome geglüht, das verflüchtigte Fe^2Cl^3 und $SiCl^2$ in Wasser aufgenommen, der Rückstand im Sauerstoffstrom verbrannt, mit Natronlauge behandelt und nochmals verbrannt. Es wurden 10,093 Proc. Si und 0,884 Proc. C gefunden.

2) Eisenchlorür-Chlornatrium (erhalten durch Schmelzen von 40 Grm. reducirtem Eisen, 150 Grm. Salmiak, 80 Grm. Chlornatrium bis zur Verjagung des überschüssigen Salmiaks), 5 Grm. Silicium, 25 Grm. Natrium, mit Flussspath $2^1/_2$ Stunde in stärkster Hitze geschmolzen, gaben einen etwa 25 Grm. schweren Regulus mit eingewachsenen Kryställchen, homogenem, weissen spiegelnden Bruch, sehr spröde, mit schwächerem Magnetismus als No. 1, von 6,611 spec. Gew. bei 23^0, leicht löslich auch in verdünnter Flusssäure, ziemlich schwer löslich mit Hinterlassung graphitähnlicher Krystalle und unter Entwickelung von Siliciumwasserstoffgas, in Salzsäure. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Fe^2Si. Beim Auflösen in Flusssäure blieben 1,732 Proc. kleine, glatte, graue, metall-seidenglänzende Krystalle zurück, die Fe und Si in einem der Formel $FeSi^2$ entsprechenden Verhältniss enthielten.

3) Eisenchlorür-Chlornatrium (wie oben aus 40 Grm. Fe erhalten), 60 Grm. Kieselfluornatrium und 45 Grm.

Natrium zwei Stunden bis zur Nickelschmelzhitze erhitzt, gab mehre in die Schlacke eingesprengte Metallklumpen von hellbrauner bis grauer Farbe, die so spröde waren, dass sie durch leichte Hammerschläge zersprangen, schwach magnetisch, auf dem Bruche homogen und völlig unkrystallinisch, von 6,239 spec. Gew., nur als feinstes Pulver in heisser Salzsäure löslich, wobei sich Siliciumwasserstoff haltendes Gas entwickelte. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Zusammensetzung Si^9Fe^{10}, wahrscheinlich ist jedoch das Verhältniss zwischen Fe und Si ein zufälliges und es besteht die Masse aus einem Gemenge von FeSi und Fe^2Si. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 71—77.*) *G.*

Ueber die Verbindungen des Eisens mit Chlor und die Bereitungsmethoden einer Eisenchloridlösung von constanter Stärke.

In einer Abhandlung über obigen Gegenstand macht Attfield auf folgende Puncte aufmerksam: 1. Dass die einzige Methode, ein constantes Product zu erhalten, darin besteht, trockenes Chlorgas im Uebermass mit erhitztem Eisen zusammenzubringen. Bei der ersten Einwirkung des Gases bildet sich Chlorür, das weniger flüchtig ist als das Chlorid, aus dem Chlorür entsteht später das Chlorid. 2. Dass Eisenchlorür sich mit Wasserdämpfen in merklicher Weise verflüchtigt. 3. Dass eine Eisenchloridlösung, dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Eisenchlorürlösung, stets ein Uebermass von Chlor enthält, das sich ohne theilweise Zersetzung der Verbindung nicht austreiben lässt. 4. Dass eine Eisenchloridlösung, dargestellt aus salzsäurehaltigem Eisenchlorür mit Salpetersäure leicht salpetersaures Eisenoxyd enthält. 5. Dass eine aus wasserfreiem Eisenchlorid dargestellte wässerige Lösung sich unverändert erhält, dagegen eine mit Weingeist versetzte alsbald einen Bodensatz bildet, oder wenn dies nicht der Fall, doch eine theilweise Reduction erleidet. 6. Dass man den Absatz in der weingeistigen Lösung durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wohl verhindern kann, nicht aber die Reduction des Chlorids zu Chlorür. (*Pharmac. Journ. and Transact. Vol. VI. No. VIII. Febr. 1. 1865. p. 396 ff.*) *Wp.*

Die Reaction von Ferridcyankalium auf Eisenoxydsalze

wird verschiedentlich angegeben. Bald soll eine dunkelbraune bis rothbraune, bald eine grüne Flüssigkeit entstehen. Nach R. Warrington entsteht die dunkelbraune Mischung, wenn das Ferridcyankalium im Ueberschusse ist, ist hingegen das Eisenoxydsalz im Ueberschuss, so entsteht eine smaragdgrüne Flüssigkeit mit schwach blauem Scheine. Setzt man nun langsam mehr Ferridcyankalium hinzu, so geht die Farbe allmälig aus Grün in Dunkelbraun über. (*Chem. Centrbl. 1865.*) *B.*

Ueber das Vorkommen von Kobalt und Nickel in den Fahlerzen.

In den Fahlerzen, welche als Gemenge von Sulfobasen mit Sulfosäuren zu betrachten sind, hat man bis jetzt als Sulfobasen: Schwefelquecksilber, Schwefeleisen und Schwefelblei; als Sulfosäuren: Schwefelantimon und Schwefelarsen beobachtet. Hilger hat in 2 Fahlerzen auch Kobalt, Nickel und Wismuth gefunden: a. Fahlerz von Kaulsdorf in Bayern (Thüringer Wald) spec. Gew. 4,8; b. Fahlerz aus dem würtembergischen Schwarzwald, spec. Gew. 4,9:

			Berechnete Schwefelmenge	
	A	B	A	B
S =	26,34	26,40	—	—
As =	10,19	6,98	6,50	—
Bi =	1,83	4,55	0,42	3,66
Sb =	15,05	14,72	6,00	1,05
Cu =	32.04	33,83	8,08	8,53
Pb =	0,43	—	0,07	0,20
Ag =	0,22	1,37	0,03	4,46
Fe =	4,85	6,40	2,77	5,86
Zn =	3,84	—	1,89	—
Co =	2,95	4,21	1,58	2,25
Ni =	Spuren	Spuren	—	—
	99,74	98,46	27,34	26,02.

Aus diesen Analysen ergiebt sich das Verhältniss der Schwefelmengen der Sulfosäuren zu denen der Sulfobasen wie

	A.	B.
	12,92 : 14,42	11,38 : 14,64
oder	3 : 3,4	3 : 3,86

Um das Verhältniss der Menge der Sulfobasen zu den Sulfosäuren zu erfahren, wurden die Sulfosäuren zunächst

auf Dreifach-Schwefelantimon, die Sulfobasen auf Halbschwefelkupfer reducirt, woraus Folgendes resultirte:

A			B		
Menge der Schwefelmetalle		Auf SbS^3 reducirt	Menge der Schwefelmetalle		Auf SbS^3 reducirt
AsS^3	16,69	23,35 SbS^3	AsS^3	11,44	15,63 SbS^3
BiS^3	2,25	1,48 SbS^3	BiS^3	5,60	3,68 SbS^3
SbS^3	21,05	21,05 SbS^3	SbS^3	20,59	20,59 SbS^3
		Auf Cu^2S reducirt			Auf Cu^2S reducirt
Cu^2S	40,12	40,12	Cu^2S	42,36	42,36
PbS	0,50	0,33	AgS	1,57	1,01
AgS	0,25	0,16	FeS	10,06	18,17
FeS	7,62	13,76	CoS	6,46	11,16
ZnS	5,73	9,38			Cu^2S 72,70
CoS	4,53	7,82			
		Cu^2S 71,57			

mithin $\frac{45,88}{2105^*} : \frac{71,57}{993,2^{**}}$ = 1 : 3,3.

mithin $\frac{39,90}{2105^*} : \frac{72,70}{993,2^{**}}$ = 1 : 3,86.

Hiernach wären die Formeln der beiden Fahlerze:
A = 4 (Cu^2S, AgS, FeS, CoS, PbS, ZnS) + (AsS^3, SbS^3, BiS^3)
B = 4 (FeS, Cu^2S, AgS, CoS, Spur NiS) + (AsS^3, BiS^3, SbS^3).
(*Poggend. Annal. Bd. 124. 1865.*) *B.*

Ueber Nickel- und Kobalthyperoxyd.

Wird nach O. Popp eine Nickelsalzlösung mit essigsaurem und darauf mit unterchlorigsaurem Natron vermischt und dann zum Kochen erhitzt, so scheidet sich ein tiefblaues, fast schwarz erscheinendes Hyperoxyd aus. Die Reaction ist so empfindlich, dass sie an Schärfe die analoge Manganreaction fast übertrifft und dass jede Spur Nickel auf diese Weise erkannt und gefällt wird.

Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit essigsaurem Natron, so geht die reine Kobaltfarbe in ein intensives Rosenroth über, welches auf Zusatz von Chlornatronflüssigkeit sofort in ein helles Gelbbraun verwandelt wird. Diese Flüssigkeit färbt sich jedoch schon in der Kälte sehr schnell dunkel, fast schwarz, wird aber beim Er-

* Atomgewicht von SbS^3.
** Atomgewicht von Cu^2S.

hitzen nicht gefällt. Eine Fällung und zwar eine vollständige Fällung von grünbraunem Hyperoxyd tritt erst dann ein, wenn man noch kohlensaures Alkali zusetzt und dann zum Kochen erhitzt.

Bemerkenswerth ist es, dass, wenn eine nickel- und kobalthaltige Lösung angewendet wird, ohne Zusatz von Natroncarbonat, selbst beim Erhitzen das Nickel ebenfalls in Lösung bleibt. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 363—364.*) *G.*

Ueber die Gegenwart von Nickel im Blei und seine Concentration beim Pattinson'schen Processe.

Aufmerksam gemacht durch die blaue Färbung eines Bleiglases suchte Wm. Baker die Ursache davon in der Gegenwart von Kobalt. Er konnte jedoch in dem dazu verwandten eben so wie in mehreren anderen Proben Blei bloss Nickel entdecken, 0,0023—0,0057. Unterwirft man derartiges Blei dem Pattinson'schen Processe, so findet eine Concentration des Nickels in dem flüssigen Theile statt und zwar bis zu 0,0047 und 0,0073. (*Chem. Soc. Journ. — Chem. Centrbl. 1865. 32.*) *B.*

Nickelvitriol.

R. Fulda berichtet über ein Vorkommen von natürlichem Nickelvitriol zu Riechelsdorf in Hessen, wo er entschieden durch secundäre Bildung entstanden ist und in den drei Abänderungen als muschelige, faserig-dünnstängelige und haarförmige Varietät auftritt. Frisch ist das Mineral durchscheinend, von deutlichem Glasglanz, der bei faserigen und haarförmigen Partieen in Seidenglanz übergeht, von rein smaragdgrüner Farbe, die namentlich bei der muscheligen Varietät in dickeren Stücken ausserordentlich charakteristisch ist. In dünnen Schichen ist die Färbung weniger intensiv und ganz feine Fädelchen erscheinen daher fast farblos. Im Sonnenlichte oder bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. verwittert das Mineral sehr rasch, indem es sich mit einer bläulichweissen Schicht überzieht und dann erdig und undurchsichtig erscheint. Das Strichpulver ist weisslich mit einem schwachen Stich ins Grüne, der Geschmack zusammenziehend, das spec. Gew. = 2,004. Die Härte scheint etwa bei 2,2 zu liegen.

Die Zusammensetzung des Minerals lässt sich, wenn

man von einem geringen Arsensäuregehalt absieht, ausdrücken durch die Formel $NiO, SO^3, HO + 6$ aq, und entspricht vollständig dem künstlich darstellbaren 7fachgewässerten Nickelvitriole. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 213—221.*) *G.*

Abscheidung des Mangans.

Nach C. Rube wird bei Gegenwart von grösseren Mengen von Mangan die zu neutralisirende schwach salzsaure Lösung, welche nebenher noch Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. enthält, zum Kochen erhitzt und mit frisch bereitetem, auf nassem Wege dargestellten Quecksilberoxyd versetzt. Das Sieden wird 1 — $1^1/_2$ Stunden unterhalten, es verwandelt sich dabei das Manganoxydul in Manganhyperoxyd, welches zugleich mit dem Eisenoxyd und der Thonerde ausfällt, während Kalk und Magnesia in Lösung bleiben. Man setzt so viel Quecksilberoxyd zu, bis selbst nach längerem Stehen der entstandene, mehr oder weniger dunkel gefärbte Niederschlag noch immer die Farbe des Quecksilberoxyds erkennen lässt. Man filtrirt durch ein gewogenes Filter, säuert das (von einem basischen Quecksilbersalz) trübe Filtrat mit Salzsäure an, entfernt hierauf das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, bestimmt Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde durch Ausfällen mit kohlensaurem Natron und trennt diese drei Körper schliesslich durch Zusammenschmelzen mit Soda u. s. w. auf bekannte Weise. Eine nach dieser Methode ausgeführte Analyse eines Braunspathes von Freiberg ergab:

16,00 FeO, CO^2
68,61 MnO, CO^2
3,36 MgO, CO^2
11,22 CaO, CO^2
0,45 SiO^2 und unlöslichen Rückstand

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94. 1865.*) *B.*

Ueber die Oxyde des Mangans.

Die vor mehreren Jahren von Schneider gemachte Beobachtung, dass ein Oxyd des Mangans, wenn es in Sauerstoffgas geglüht wird, nicht in Manganoxyduloxyd, sondern in Manganoxyd übergehe, veranlasste W. Dittmar, die Ursache dieser unerwarteten Erscheinung aufzusuchen.

Augenscheinlich bot sich nur folgende Alternative dar: entweder unterscheidet sich der künstlich dargestellte Sauerstoff von dem der Luft in gewissen Beziehungen, oder die entstehende Oxydationsstufe des Mangans hängt von der Tension des Sauerstoffs sowohl wie von der Temperatur ab. Dittmar hat seine Experimente in dieser Richtung angestellt, da ihm diese letztere Annahme die natürlichste schien. Zuvor aber machte er drei Versuche, in welchen er bei dunkler Rothgluth über reines Manganhyperoxyd in dem einen Fall Stickstoff, im anderen Luft, im dritten Sauerstoff leitete und dieselbe Operation noch einmal wiederholte. In allen diesen Fällen entsprach die schliesslich durch Reduction des Glühproducts gewonnene Oxydationsstufe des Mangans reinem Manganoxydul. Dies führte natürlich Dittmar zunächst auf den Glauben, dass Schneider bei derselben Temperatur, wie er, seine Versuche angestellt habe, und dass also bloss die Temperatur es sei, von welcher die Oxydationsstufe des Mangans abhängt.

Inzwischen überzeugte er sich doch nachher, dass selbst in den höheren Temperaturen der hellen Rothgluth, bei welchen im Luftstrom entschieden stets Mn^3O^4 entsteht, im Sauerstoffstrome das Manganoxyd Mn^2O^3 beständig bleibt und dies bestätigte sich auch durch alle späteren Experimente, in denen die strengste Hitze eines Hofmann'schen Gasofens in Anwendung kam. Demnach war nur noch die Aufklärung in der Differenz der Tensionen zu suchen.

Es wurden sowohl Sauerstoff und Stickstoff allein, als auch deren Gemisch, in Gestalt von Luft (worin bekanntlich Sauerstoff $^1/_5$ Atmosphäre Tension hat), ferner Gemische aus Luft mit Zusatz von $^1/_{20}$, $^1/_{15}$ und $^1/_5$ Vol. Sauerstoff unter zeitigem Barometerdruck und unter vermindertem Druck über hellrothglühendes Manganhyperoxyd geleitet und das gewogene Product der Erhitzung im Wasserstoffstrom reducirt und gewogen. Hierbei stellten sich folgende Ergebnisse heraus:

1) Die auf 1 Aeq. Mangan aufgenommenen Mengen Sauerstoff betrugen entweder das $1^1/_2$ fache oder das $1^1/_3$-fache, es existirt also keine intermediäre Oxydationsstufe.

2) In allen Fällen, wo Mn^3O^4 entstand, betrug die bezügliche Tension des Sauerstoffs 0 und 0,21 Atmosphäre.

3) In den Versuchen, in welchen Mn^2O^3 resultirte,

Salzen kann es aber nicht als MnO, MnO^2 betrachtet werden. Das in den Gliedern der Spinellgruppe, z. B. im Franklinit vorkommende und Eisenoxyd vertretende Manganoxyd, so wie überhaupt das in vielen Mineralien, in Phosphaten und Silicaten vorkommende Manganoxyd kann nur die Constitution der übrigen Sesquioxyde haben, und der Manganit, der sich sicherlich aus kohlensaurem Manganoxydul gebildet hat, kann bei seiner Isomorphie mit Göthit und Diaspor auch nur Mn^2O^3 enthalten.

Es erscheint weit zweckmässiger, den Braunit als eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxyduldisilicat anzusehen, welchem letzteren die kleinen Mengen anderer Basen (Baryt, Kalk) zugehören. Die Formeln beider

$$Mn^2O^3 \text{ und } MnO, SiO^2$$

drücken zwar eine ganz verschiedene Constitution aus, allein dies ist nur eine Folge der herrschenden dualistischen Ansicht, deren Richtigkeit jetzt schon vielfach bezweifelt wird; beide Körper enthalten dieselbe relative und absolute Anzahl von Atomen, von Radicalen und Sauerstoff,

Oxyd	Silicat
$Mn\{O$	$Mn\{O$
$Mn\{O$	$Si\{O$

Dazu kommt, dass Mangan und Silicium überhaupt analoge Körper sind; beide sind für sich wahrscheinlich isomorph, und wie Rammelsberg gezeigt hat, treten Kiesel und Sauerstoff im Roheisen als isomorph mit Mangan und Eisen auf.

Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, ist der Braunit von Ilmenau

$$MnO, SiO^2 + 3\,Mn^2O^3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}{}^7/_8\,Mn\\ {}^1/_8\,Si\end{matrix}\right\}^2 O^3$$

Der krystallisirte Braunit von S. Marcel ist ganz dasselbe, nur ist ein Theil Mangan durch Eisen ersetzt. Nach Damour's Analyse kommt ihm die Formel zu:

$$\left.\begin{matrix}Mn\\ Fe\\ Si\end{matrix}\right\}^2 O^3$$

Rammelsberg erinnert daran, dass die hier vorgetragene Ansicht von der Constitution des Braunits nicht neu ist, sondern mit derjenigen vollkommen übereinstimmt, welche Mosander zuerst für das Titaneisen aufstellte.

Im Braunit spielt die Kieselsäure dieselbe Rolle wie die Titansäure im Titaneisen.

Hausmannit. — In diesem Minerale treten die Nebenbestandtheile so zurück, dass die Analyse kein Mittel abgiebt über die Constitution, ob $MnO + Mn^2O^3$ oder $2MnO + MnO^2$ zu entscheiden. In den schönen Krystallen von Ilmenau fand Rammelsberg nur Bruchtheile eines Procents von Kieselsäure und Baryt, und die Sauerstoffprobe gab fast genau so viel als die Rechnung für das reine Oxydoxydul fordert. Der neuerlich zu Filipstad vorgekommene Hausmannit, der mit gediegenem Kupfer verwachsen ist, und Combinationen des Hauptoctaëders und des dreifach stumpferen bildet, enthält nur 0,13 Proc. Baryt, 0,14 Kalk, 0,41 Magnesia, und auch sein Sauerstoffgehalt entspricht der Rechnung.

Die Analysen von Manganit und Pyrolusit erwiesen die Reinheit der untersuchten Abänderungen und den supponirten Gehalt an Sauerstoff.

Die specifischen Gewichte der Manganerze sind schon vor längerer Zeit, grösstentheils von Haidinger, bestimmt, die der künstlich dargestellten Manganoxyde sind bisher wenig untersucht worden. Rammelsberg hat deshalb die Bestimmungen von Neuem vorgenommen und folgende Resultate erhalten:

		R.	
I.	Manganoxydul		
	Künstlich dargestellt	5,091	(4,726 Herapath)
II.	Oxydoxydul		
	1. Künstlich dargestellt	4,718	
	2. Hausmannit	4,856	(4,722 Haidinger)
III.	Oxyd		
	1. Künstlich dargestellt	4,325	(4,818 Haidinger)
	2. Braunit	4,752	(4,77 Damour)
IV.	Oxydhydrat		
	Manganit	4,335	(4,328 Haidinger)
V.	Hyperoxyd		
	Pyrolusit	5,026	(4,82 — 4,94 Turner 4,88 Breithaupt).

Gemäss den älteren Versuchen nimmt die Dichte mit dem Gehalte an Sauerstoff zu. Aus Rammelsberg's Wägungen folgt, dass dies in Bezug auf Hausmannit und Pyrolusit der Fall ist, aber sie ergeben auch, im geraden Widerspruche zu den älteren, dass der Hausmannit schwerer ist als der Braunit. Welche Unterschiede zwischen der künstlich dargestellten (vielleicht amorphen)

Verbindung und der natürlichen krystallisirten statt finden, springt dabei in die Augen, und wenn man die Dichte der künstlich dargestellten MnO, Mn^3O^4 und Mn^2O^3 vergleicht, so sieht man, dass mit Zunahme des Sauerstoffs die Dichte abnimmt. In keinem Falle verhalten sich bei den Oxyden des Mangans die Dichtigkeiten wie die Atomgewichte. (*Berl. Akad. d. Wiss. Ber. S. 112. 1865.*)

B.

Ueber die Existenz eines Manganhyperchlorids.

Behandelt man Manganhyperoxyd mit Salzsäure, so erhält man bekanntlich freies Chlor nach der Gleichung $MnO^2 + 2\,HCl = 2\,HO + Mn\,Cl + Cl$. Hiernach nimmt man an, dass die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors frei wird, weil ein Manganhyperchlorid $= Mn\,Cl^2$ nicht existire. J. Nicklès ist es jedoch gelungen, die Existenz dieser letzteren Verbindung nachzuweisen. Dies lässt sich auf zweierlei Weise ausführen: entweder indem man Manganchlorür in Aether, Alkohol oder eine andere wasserfreie Flüssigkeit bringt, welche im Stande ist, die neue Verbindung zu lösen, und dann einen Strom trockenen Chlorgases hindurchleitet, oder indem man trockenes Manganhyperoxyd bei Gegenwart einer der genannten Flüssigkeiten mit trockenem Salzsäuregase behandelt. Der letztere Weg ist der einfachste und giebt ein reineres Resultat. Es genügt, in einer Röhre ein wenig Manganhyperoxyd mit wasserfreiem, mit Salzsäuregas gesättigten Aether zu schütteln, um sofort eine schöne grüne Flüssigkeit zu erhalten, in der die neue Verbindung gelöst ist.

Diese Reaction eignet sich zu einem Vorlesungsversuche. Sie gelingt in allen Fällen, wenn man das Gefäss gut abkühlt, wozu frisches kaltes Wasser ausreicht.

Zur Darstellung einer grösseren Menge dieses Hyperchlorids muss man das salzsaure Gas in ein vorher bereitetes Gemenge von Hyperoxyd und Aether leiten und dabei abkühlen. Die Verbindung ist grün, sehr veränderlich und giebt Chlorgas ab. Sie löst sich in jedem Verhältniss in Aether. Durch Phosphor wird sie entfärbt unter Bildung von Manganchlorür; ebenso durch Eisen oder Zinkfeile, Antimon oder Schwefelantimon; letzteres giebt ausserdem eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff: Schwefelblei giebt freien Schwefel; alkalische Jodüre geben Jod ab und organische Farbstoffe, wie z. B. Indigo, werden sofort zerstört; durch Wasser wird die Verbindung

zersetzt, weniger schnell bei Gegenwart von Salzsäure. Nicklès betrachtet die Flüssigkeit nicht als eine einfache Lösung von $MnCl^2$ in Aether; denn wenn man Manganhyperoxyd mit einer gesättigten wässerigen Salzsäure behandelt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche bei Gegenwart von wasserfreiem Aether grün wird, was wahrscheinlich von der Entstehung der obigen Verbindung herrührt.

Auch ein Hyperbromid und ein Hyperjodid des Mangans existiren, beide sind ebenfalls grün.

Nicklès vermuthet in gleicher Weise die Existenz entsprechender Chlorverbindungen des Nickels und Kobalts und giebt schliesslich an, dass es ihm auch gelungen sei, das Arsenhyperchlorid $AsCl^5$ darzustellen. (*Compt. rend. T. 60. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 20.*)

B.

Fluorchromsaures Kali.

Diese neue Fluorverbindung, welche dem chlorchromsauren Kali oder dem sogenannten chromsauren Chlorkalium entspricht, erhielt A. Streng in ganz ähnlicher Weise wie letzteres, indem er in einer Platinschale gepulvertes chromsaures Kali mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstoffsäure im Ueberschusse bis zum Kochen erhitzte. Beim Erkalten krystallisirte das fluorchromsaure Kali in rubinrothen, schwach durchscheinenden, quadratischen Octaëdern heraus. Die Krystalle schmelzen bei höherer Temperatur zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, werden an der Luft oberflächlich matt und rothgelb und lassen sich nicht in Glasgefässen aufbewahren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $KF,2CrO^3 = KO,Cr^2FO^5$. In Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht auf, besonders in der Siedehitze, scheidet sich aber beim Erkalten oder Verdunsten nicht unverändert wieder aus, sondern wird zersetzt, indem saures chromsaures Kali auskrystallisirt und Fluorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Hiernach stimmt also dieses Salz nicht allein in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten zum Wasser vollständig mit dem chlorchromsauren Kali überein; sehr bemerkenswerth ist es aber, dass beide Salze nicht mit einander isomorph sind. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 225 — 237.*)

G.

Um aus Zink gegossene Kunstarbeiten schön schwarz zu färben,

empfiehlt Dullo, 6 Loth Antimonchlorür in 1 Quart Alkohol zu lösen, 4 Loth Salzsäure zuzusetzen und mit dieser Lösung den Gegenstand mittelst Bürste oder Pinsel zu benetzen. Die erste Lösung wird sofort mit einem Lappen abgewischt, die Lösung noch einmal aufgetragen und nun so schnell als möglich an einem warmen Orte getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Gegenstand 2—3 Mal mit trocknendem Oel abgerieben, wodurch er eine intensiv schwarze Farbe und einen schönen Glanz annimmt. (*Deutsche illustr. Ztg. 1865.*) *B.*

Ueber die reducirende Kraft des Zinks bei Gegenwart eines freien Alkalis.

Wird nach H. Vohl metallisches Zink mit Aetzkali oder Aetznatronlauge zusammengebracht, so erzeugt es kleine, das Metall bedeckende Gasbläschen, welche reines Wasserstoffgas sind.

Ist die Lauge, welche von beiden ist gleich, von 1,2 bis 1,3 spec. Gew., so wird das Gas beim Erwärmen unter Aufbrausen entwickelt und die Flüssigkeit enthält Zinkoxyd gelöst. Die Oxydation des Zinks hat auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers statt gefunden, wobei der Wasserstoff gasförmig entweicht. Cadmium, welches dem Zink sonst so nahe steht, theilt diese Eigenschaft nicht, wohl aber das Zinn.

Daraus ergiebt sich nun die Lehre, dass bei Verwendung des Zinks zu Reservoirs in Photogenfabriken zum Aufbewahren der fertigen Oele sehr darauf zu achten ist, dass die zur Herstellung derselben angewandte Lauge gänzlich entfernt wird, weil eine Spur derselben das Metall angreift, dasselbe durchlöchert und ein Auslaufen des Oeles herbeiführt. Es ist dies schon vorgekommen und das Undichtwerden der Reservoirs der schlechten Qualität des verwandten Metalls zugeschrieben worden.

Es scheint übrigens, als ob alle Metalle, deren Oxyde in ätzenden Alkalien löslich sind, wie z. B. das Aluminium, diese Eigenschaft besitzen.

Wird bei heftiger Entwickelung des Gases Natron- oder Kalisalpeter zugesetzt, so hört die Gasentwickelung sehr bald auf, oder es findet eine Verminderung derselben statt und nach kurzer Zeit entwickeln sich Massen von Ammoniak.

Es ist klar, dass der freiwerdende Wasserstoff zuerst durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt wurde und sich schliesslich auf den Stickstoff der Säure warf und mit demselben Ammoniak bildete:

$$NO^5 + 8\,H = H^3N + 5\,HO.$$

Auf dieses Verhalten der Salpetersäure in alkalischer Flüssigkeit bei Gegenwart von Zink gründet Vohl eine quantitative Bestimmung dieser Säure, die derselbe später mitzutheilen verheisst. Organische Körper (Säuren) in alkoholischer Lösung werden durch Zink reducirt und dadurch merkwürdige und interessante Resultate erzielt. So z. B. erhält man durch Behandlung der Phenylsäure auf diese Weise rothe, violette und blaue Farbstoffe. (*Dingl. Journ. 1865. Heft 3. S. 215.*) *Bkb.*

Bereitung des zur Anfertigung von Zahn-Cement bestimmten Zinkoxydes.

Man löst nach Dullo schwefelsaures Zinkoxyd in Wasser und setzt so viel Natronlauge zu, als nöthig ist, um das zuerst niedergefallene Zinkoxyd wieder aufzulösen. Einen grossen Ueberschuss von Natron muss man aber vermeiden. Sobald die Lösung bewirkt ist, kocht man einige Minuten, wonach sich das ganze Zinkoxyd ausscheidet. Wegen seiner Schwere und Dichtigkeit setzt sich dasselbe schnell ab und lässt sich gut auswaschen. Mischt man dieses Zinkoxyd mit Chlorzink, so erhält man einen Zahncement, der allen Ansprüchen genügt. (*Deut. illustr. Gew.-Ztg. 1865. No. 20. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 12. S. 814.*) *Bkb.*

Ein vereinfachtes Verfahren, das Indium aus der Freiberger Zinkblende zu gewinnen,

veröffentlicht P. Weselsky. Die geröstete Blende, wie sie in Freiberg zu haben ist, wird geschlämmt und zu 6—8 Pfd. in Porcellanschalen mit Wasser angefeuchtet, hierauf mit einer genügenden Menge eines Gemisches aus 16 Th. conc. HCl und 1 Th. NO^5 unter häufigem Umrühren mehre Stunden lang bei Siedehitze digerirt, wobei sie nahezu ganz aufgeschlossen wird. Es ist anzurathen, keinen grossen Ueberschuss an Säuren anzuwenden.

Die Masse wird nun stark mit Wasser verdünnt und in einem Topfe absetzen gelassen. Zu der von den un-

aufgeschlossenen Theilen getrennten fast klaren Lösung wird zur Sättigung des Säureüberschusses so viel NaO, CO^2 gefügt, bis eben ein Niederschlag sich zu bilden beginnt und dann mit unterschwefligsaurem Natron (für jedes Pfund gerösteter Blende 7—8 Loth NaO, S^2O^2) vermischt im Glaskolben so lange gekocht, bis keine SO^2 mehr entweicht, der anfangs gebildete flockige gelbe Niederschlag schwarz geworden ist und sich leicht absetzt. Hierbei werden Arsen, Blei, Kupfer und Antimon zum Theil gefällt, zum Theil gehen sie in Lösung, welche Zinkchlorid und das Eisen jetzt als Eisenchlorür enthält.

In dem schwarzen Niederschlage ist ein grösserer Theil des Indiums als Indiumoxyd enthalten, während ein Theil desselben in Lösung bleibt; um nun auch diesen zu gewinnen, hat sich Weselsky der Methode C. Winckler's (*Erdmanns Journ. Bd. 94. S. 3*) angeschlossen und fällt denselben durch kohlensauren Baryt. Hierzu wird die Lösung sammt den durch Kochen mit NaO, S^2O^2 erhaltenen Niederschlage hinreichend abgekühlt, dann, ohne den Niederschlag von der Flüssigkeit zu trennen, mit frischgefälltem BaO, CO^2 im Ueberschusse versetzt und unter öfterem Umrühren 12 Stunden hindurch damit digerirt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird abgezogen und der Niederschlag mehrmals bei gut abgehaltener Luft ausgewaschen. Derselbe enthält neben den Schwefelverbindungen von Arsen, Kupfer und Blei den überschüssig angewandten BaO, CO^2 und neben etwas anhängendem Eisenoxyd und Zinkoxyd die ganze Menge des Indiums; er wird mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, mit Wasser verdünnt und ohne den ungelösten Theil abzufiltriren, mit HS im Ueberschuss behandelt. Aus dem Filtrate wird der Baryt durch verdünnte SO^3 entfernt und das Indiumoxyd durch Ammoniak gefällt.

Von einem Eisen- und Zinkgehalte wird das Indiumoxyd durch nochmalige Behandlung mit NaO, S^2O^2 und BaO, CO^2 getrennt.

Der Vortheil dieses Verfahrens liegt darin, dass gleich von vorn herein fast die ganze grosse Menge des Zinks und Eisens entfernt wird und man es dann nur mit einer Masse zu thun hat, in welcher das Indium in verhältnissmässig grosser Menge enthalten ist. Sollte man durch längeres Kochen der ursprünglichen Lösung mit NaO, S^2O^2 alles Indium mit den Schwefelmetallen fällen können, so fiele die nachherige Behandlung mit BaO, CO^2 weg und

das Verfahren würde noch einfacher werden. (*Wiener Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. 51. Bd. III. H. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 286—288.*)

H. Ludwig.

Die Verdichtung des Bleirauches der Bleihütten.

Wenn schon die Mengen Bleioxyd, welche sich bei der Darstellung des Bleies, besonders in Flammenöfen, verflüchtigen und welche bei Bleierzen von 75 Proc. Blei etwa 8 Proc., bei ärmeren noch mehr betragen, als Verlust bedeutend sind, so ist doch die nachtheilige Wirkung der Bleidämpfe ein fast noch grösserer Uebelstand. Man hat sich deshalb langer Canäle, die in England oft 8 engl. Meilen Länge haben, oder der Flugstaubkammern zur Abhülfe bedient, doch sind diese Vorrichtungen kostspielig und der Erfolg ist noch kein totaler. Besser scheint die Methode von Bennet, der die Condensation durch Wasserdämpfe bewirkt. Durch eine Dampfmaschine wird eine mit diagonalen Schaufeln besetzte, verticale Scheibe, die halb in Wasser läuft, in einem cylindrischen Raume gedreht. Es wird dadurch die Wirkung eines saugenden Ventilators ausgeübt, der Zug befördert und die mit Bleioxyd beladenen Rauchgase werden gleichzeitig mit dem Wasser in die innigste Berührung gebracht. Das Wasser fliesst fortwährend zum Ende des Cylinders, der mit dem Schornstein in Verbindung ist, heraus, während frisches Wasser von unten zutritt. Das Bleioxyd setzt sich in seitlichen Bassins ab, die von Zeit zu Zeit ausgeräumt werden. Dergleichen Bassins sind zwei zum Wechseln und ausserdem ein Reservecanal vorhanden, durch welchen, wenn es nöthig ist, der Rauch direct nach dem Schornsteine geleitet werden kann.

Nach Ansicht des Referenten könnte das Niederschlagen des Bleirauches noch wirksamer geschehen, wenn man einen feinen Strahl hochgespannten Dampfes in die Rauchcanäle eintreten liesse, wodurch, wenn die Richtung des Strahles nach dem Schornstein ginge, der Zug sehr befördert werden würde. Der so entstehende feuchte Rauch wäre dann durch die Condensationsröhren zu leiten, und da diese in kaltem Wasser liegen, würde das mit Wasser befeuchtete Bleioxyd gewiss sehr vollständig niedergeschlagen werden. Auch ein stark gepresster Luftstrom, um das Wasser zu zerstäuben und mit dem

Bleirauche zu mischen, dürfte von grossem Nutzen sein. (*Berl. Gewbeztg. 1865. No. 2. — Polyt. Centralbl. 1865. Lief. 7. S. 488.*) *Bkb.*

Ueber das Spectrum des Thalliums.

Das Thallium zeigt in der Gasflamme sowohl, als auch in der Sauerstoff-Wasserstoffflamme eine schön grüne Linie in dem Spectrum, was Veranlassung zur Entdeckung dieses Elementes durch Crookes war. Wendet man jedoch reines Thallium als Elektrode eines starken Inductionsapparates an, so sieht man nach Allen Miller in dem Spectrum ausser der grünen Linie und den bekannten Linien der atmosphärischen Luft eine sehr schwache orange und zwei fast gleich intensive grüne Linien dicht neben der charakteristischen grünen Linie, ferner nach einem Intervall eine schwach grüne und eine prächtig blaue Linie. Diese fünf neuen Linien sind nach den Rändern des Spectrums sehr deutlich, fast unmerklich in der Mitte: das charakteristische Unterscheidungsmerkmal der metallischen von den atmosphärischen Linien. In einer reinen Wasserstoffflamme sind die neuen Thalliumlinien mit geringerer Intensität sichtbar. Die merkwürdige Complication des Thalliumspectrums spricht nach Miller für die Ansicht, dass das Thallium sich den Alkalimetallen nähert. (*Annal. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber das Verhalten des Thalliums zum Sauerstoff.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur der wasserfreie, neutrale Sauerstoff kein Metall zu oxydiren vermag, so auch nicht das Thallium. Anders verhält sich nach Schönbein der sogen. negative Sauerstoff (das Ozon) gegen das Metall, welches er rasch zu Hyperoxyd (braunem Oxyd) oxydirt, wie daraus erhellt, dass ein glänzendes Thalliumstäbchen in stark ozonisirte Luft eingeführt unverweilt mit einer tiefbraunen Hülle sich überzieht, woraus hervorgeht, dass dem Ozon gegenüber das Thallium als höchst oxydirbares Metall sich verhält.

Eben so leicht wie mit dem metallischen Thallium verbindet sich der ozonisirte Sauerstoff mit dem Thalliumoxyd zu Hyperoxyd (Trioxyd), wie daraus hervorgeht, dass beim Durchleiten eines Stromes stark ozonisirter Luft durch eine wässerige Lösung des Thalliumoxyds letztere sofort stark sich bräunt in Folge der Bil-

dung und Ausscheidung von Thalliumhyperoxyd, wobei natürlich zugleich das Ozon gänzlich verschwindet. Streifen weissen Filtrirpapiers, mit gelöstem Thalliumoxyd getränkt und in eine Ozonatmosphäre eingeführt, werden sogleich aufs deutlichste gebräunt, weshalb auch mit Thalliumoxyd behaftetes Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon und die Lösung dieses Oxyds als sympathetische Tinte dienen kann.

Gleich dem freien wird auch das an Kohlensäure gebundene Thalliumoxyd durch den ozonisirten Sauerstoff zu Thalliumhyperoxyd oxydirt, jedoch merklich langsamer als die reine Basis. Auf das an kräftigere Säuren gebundene Thalliumoxyd scheint das Ozon nicht oxydirend einzuwirken. Auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in der Uebermangansäure enthalten ist, vermag sowohl das Thallium wie das Thalliumoxyd in Thalliumhyperoxyd zu verwandeln, woher es kommt, dass die wässerige Lösung dieser Säure oder ihrer Salze durch das Metall und sein Oxyd entfärbt wird, unter Bildung von Manganhyperoxyd und Thalliumhyperoxyd. (*Verh. d. naturf. Gesellsch. in Basel. 4. Th. H. 1.*) Böttger bestätigt diese Beobachtung Schönbein's und empfiehlt deshalb einen mit einer Thalliumoxydlösung getränkten Papierstreifen statt des bisher üblich gewesenen mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papiers zu ozonometrischen Zwecken dringend, da seinen Beobachtungen zufolge ein mit Thalliumoxyd benetzter Papierstreifen von etwa in der atmosphärischen Luft vorhandenen salpetrigsauren oder salpetersauren Verbindungen nicht im mindesten afficirt werde, was man von Jodkaliumkleisterpapier nicht sagen könne. (*Frankf. Ztg. — Journ. für prakt. Chemie. Bd. 95.*) *B.*

Ueber das Thallium.

Im Folgenden sind die weiteren Thatsachen über das Thallium mitgetheilt, welche bis jetzt in einer Zusammenstellung von Crookes darüber und über dessen Verbindungen bekannt geworden sind.

Borsaures Thallion bildet sich bei Zusatz von Borsäure zu kohlensaurem Thallion, oder von Borax zu schwefelsaurem Thallion, als ein weisser körniger Niederschlag.

Phosphorthallium. Geht Phosphorwasserstoffgas durch eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem

Thallion, so fällt Phosphorthallium als ein schwarzes luftbeständiges Pulver nieder.

Schwefelthallium. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen, schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Lösungen des Thallions nur wenig, aus oxalsaurer, essigsaurer oder kohlensaurer Lösung hingegen alles Metall als ein grauschwarzes Pulver. Schwefelammonium fällt aus allen Salzen einen schwarzbraunen, dicken, flockigen Niederschlag. Geschmolzenes Cyankalium reducirt schwefelsaures Thallion zu Schwefelthallium von metallischem Ansehen. Das auf nassem Wege bereitete Thalliumsulfür oxydirt sich leicht an der Luft. Seine Formel ist Tl_2S.

Schwefelsaures Thallion. Das saure Salz $Tl_2O, 2SO_3$ bildet sich beim Eindampfen von Tl_2O, SO_3 mit etwas Vitriolöl oder bei Zersetzung von Thalliumchlorid mit überschüssiger Schwefelsäure. Das Hyperoxyd des Thalliums giebt beim Auflösen in warmer verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen ein körnig krystallinisches Salz, in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser leicht löslich, in ganz reinem Wasser sich aber zersetzend.

Selenthallium kann durch directes Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente Selen und Thallium erhalten werden.

Jodthallium. Beim Erhitzen beider Körper verbinden sie sich zu TlJ. Ebenso bildet sich Jodthallium beim Zusammenbringen von Jodalkalimetallen mit einem Thallionsalze. Gelbes schmelzbares Pulver, schwer löslich in Wasser.

Bromthallium kann wie das Jodthallium dargestellt werden, dem es sich analog verhält.

Chlorsaures Thallion, TlO, ClO_5, kann durch Auflösen des Metalls in Chlorsäure erhalten werden oder aus chlorsaurem Kali und essigsaurem Thallion. Leicht löslich in Wasser.

Mangan und Thallium. Beide kommen in der Natur zusammen vor im Pyrolusit, ebenso wie

Wismuth und Thallium, die auch in medicinischen Präparaten oft zusammen vorgefunden werden.

Zink und Thallium. Bekannt ist die belgische Zinkblende als besonders reich an Thallium.

Cadmium. Das Schwefelcadmium des Handels kommt mit heller oder dunkler gelber Farbe vor. Crookes fand in dem dunkler gefärbten CdS häufig Spuren von Thallium.

Zinn und Thallium lassen sich unter Cyankalium zusammenschmelzen. Eine Legirung mit 5 Proc. Thallium ist hämmerbar.

Blei giebt mit Thallium eine hämmerbare Legirung.

Mit Eisen verbunden kommt es häufig vor, denn das meiste Thallium erhielt man bis jetzt aus gewissen Eisenkiesen.

Mit Kupfer lässt sich das Thallium nur schwer legiren, doch gelingt es beim Einwerfen von Thallium in schmelzendes Kupfer (wobei sich aber ein grosser Theil des ersteren verflüchtigt) eine Legirung zu erhalten, die bei grösserem Thalliumgehalte weiss, bei geringerem goldgelb erscheint.

Quecksilber giebt ein festes krystallinisches Amalgam mit Thallium.

Gold giebt ein Doppelsalz: Chlorgoldthallium, durch Mischen einer heissen Chlorthalliumlösung mit überschüssigem Goldchlorid. Ist schwer löslich in Wasser und giebt beim Erhitzen eine Legirung von Gold und Thallium.

Platin und Thallium legiren sich leicht mit einander. Chlorplatinthallium fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung eines Thalliumsalzes nieder. In der Glühhitze giebt es eine Legirung von Platin und Thallium. Es ist das unlöslichste Salz des Thalliums, da es sich erst in 15585 Th. kalten und in 948 Th. siedenden Wassers löst.

Das Thallium scheint sehr leicht in organische Verbindungen eintreten zu können. Seine Salze mit organischen Säuren sind mit Ausnahme des Ferrocyanids und des pikrinsauren Salzes alle farblos, löslich in Wasser und leicht krystallisirt zu erhalten.

Ameisensaures Thallion, TlO, C^2HO^3, durch Auflösen von kohlensaurem Thallion in Ameisensäure zu erhalten, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt unter 100° ohne sich zu zersetzen.

Cyanthallium bildet sich aus Cyankalium und kohlensaurer Thallionlösung oder durch Neutralisiren von Thalliumoxyd mit Cyanwasserstoffsäure. Noch leichter bildet es sich aus Cyankalium und salpetersaurem Thallion. Schwer löslich in Wasser, beim Erhitzen decrepitirt es, schmilzt darauf und verflüchtigt sich endlich bei noch stärkerer Hitze vollständig.

Ferrocyanthallium wird durch Mischen von Fer-

Vorkommen des Inosits.

Den bisher nur in der Veitsbohne, *Phaseolus vulgaris L.*, aufgefundenen Inosit hat W. Marmé jetzt auch aus folgenden andern Pflanzen in schönen blumenkohlartigen Krystallen gewonnen:

1) Aus verschiedenen Repräsentanten der Papilionaceen und zwar sowohl aus den grünen Schoten, wie aus den unreifen Samen der Gartenerbse, *Pisum sativum L.* aus den unreifen Früchten der Linse, *Lathyrus Lens Koch* und der Akazie, *Robinia Pseudacacia L.*

2) Aus einer Crucifere, den Köpfen von *Brassica oleracea capitata L.*, zu deren Untersuchung die Vermuthung veranlasste, dass die im „Sauerkraut" auftretende Milchsäure zum Theil vielleicht auch von sich zersetzendem Inosit herrühren könne.

3) Aus den *Herb. Digitalis* und den *Extract. Digitalis* verschiedener Pharmakopöen in kleinen, aber sehr zierlichen, liniengrossen Krystallbüscheln.

4) Aus *Taraxacum officinale Web.*, aber nur aus Blättern und Stengeln, nicht aus Blüthen und Wurzeln.

5) Aus den Sprossen der Kartoffel.

(*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 222—225.*) *G.*

Ueber die Mesoxalsäure.

Durch Zersetzung des Alloxans mit Bleizuckerlösung und Kochen des alloxansauren Baryts mit Wasser erhielten Liebig und Wöhler bei ihren Untersuchungen der Harnsäurederivate ein Bleioxyd- und Barytsalz, die sie als Salze einer eigenthümlichen neuen Säure erkannten, welcher sie den Namen Mesoxalsäure beilegten. Die Säure selbst konnten sie nicht in reinem Zustande erhalten und haben dieselbe deshalb nur unvollkommen beschrieben. Seitdem haben nur Svanberg und Kolmodin in den Verhandlungen der schwedischen Akademie einige Angaben über diese Säure gemacht, die aber nicht richtig sind. Andere Chemiker haben sogar die Existenz derselben bezweifelt, wahrscheinlich wegen der schwierigen Darstellung, welche aber immer bei Beobachtung einiger Vorsichtsmassregeln nach der Liebig'schen und Wöhler'schen Methode sicher von Statten geht.

Nach folgender, durch viele Versuche erprobter Methode, ist es Th. Deichsel gelungen, grössere Quan-

titäten von Mesoxalsäure zu erhalten. In Wasser von 80° C. wird so viel alloxansaurer Baryt eingetragen, dass auf je 1 Liter etwa 5 Grm. trockenes Salz kommen und die so erhaltene Lösung schnell zum Kochen erhitzt. Das Sieden wird etwa 5—10 Minuten unterhalten, dann das Feuer entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und abkühlen gelassen; es scheidet sich dabei ein Theil des mesoxalsauren Baryts in Krystallen ab. Die Mutterlauge davon wird schwach mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt; man erhält einen farblosen flockigen Niederschlag von fast reinem mesoxalsauren Bleioxyd, der sich nach längerem Stehen krystallinisch absetzt, durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Das zuerst auskrystallisirte Barytsalz kann man zur Darstellung der reinen Säure mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzen, es wird zu diesem Zwecke ganz fein gerieben und längere Zeit bei etwa 40—50° mit der Säure digerirt. Das ausgewaschene Bleisalz wird ebenfalls mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Säure mit essigsaurem Baryt oder nach theilweisem Neutralisiren mit Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die so erhaltenen Salze sind fast chemisch rein und können durch Schwefelsäure, resp. Salzsäure zerlegt und so die reine Säure abgeschieden werden. Die erhaltene wässerige Lösung der Säure wird bei etwa 40—50° zur Syrupsconsistenz eingedampft; die Säure krystallisirt in deutlich ausgebildeten prismatischen Krystallen, die an der Luft sehr schnell zerfliessen. Die Säure besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C^6H^4O^{12}$ und schmilzt bei 115° unter theilweiser Zersetzung. Die Krystalle sind in Alkohol löslich, nicht in Aether.

Die Mesoxalsäure ist eine starke zweibasische Säure und bildet vorzugsweise Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd. Die Salze enthalten wie die freie Säure ein Molecül Wasser mehr, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, ein Verhalten, welches auch die Glyoxalsäure zeigt.

Das Barytsalz krystallisirt in deutlich ausgebildeten Krystallen und zeigt bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $2\,BaO, C^6O^8 + 3\,HO$.

Das Natronsalz, $2\,NaO, C^6O^8 + 2\,HO$, bildet feine Blättchen.

Das basische Bleioxydsalz, $2\,PbO, C^6O^8 + 2(PbO, HO)$, bildet sich auch bei Anwendung freier Mesoxalsäure als amorpher körnig-pulveriger Niederschlag.

Das Silberoxydsalz, $2\,AgO, C^6O^8 + 2\,HO$, bildet schwerlösliche Nadeln.

Das Ammoniaksalz, $2\,H^4NO, C^6O^8$, ist das einzige wasserfreie Salz und krystallisirt körnig. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft roth, ähnlich wie Murexid, und es verdankt daher dieser Körper seine Färbung wahrscheinlich einem Amide der Mesoxalsäure.

Der Aether der Mesoxalsäure entsteht durch Erhitzen des Silberoxydsalzes mit Jodäthyl, welches zweckmässig mit dem doppelten Volum Aether vermischt wird. Es ist ein nicht ohne Zersetzung flüchtiges, dickflüssiges Oel, welches sich mit Wasser sogleich in Mesoxalsäure und Alkohol spaltet. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die Formel $2\,C^4H^5O, C^6O^8 + 2\,HO$ führen, vielleicht gehört das Wasser, welches allen Salzen, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, hartnäckig anhängt, zur Constitution der Säure.

Eine verdünnte Lösung von Mesoxalsäure wird durch 24stündiges Behandeln mit Natriumamalgam in Tartronsäure $= C^6H^4O^{10}$ übergeführt, welche mit der von Dessaignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen übereinstimmt:

$$C^6H^4O^{12} - 2O = C^6H^4O^{10}.$$

Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen amorphen Niederschlag, der sich bald in körnige Krystalle verwandelt und in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist. Derselbe ist tartronsaures Silberoxyd, $2\,AgO, C^6H^2O^{10}$; er verpufft beim Erhitzen ziemlich stark.

Besitzt die Mesoxalsäure wirklich die Formel $C^6H^4O^{12}$, so kann man sie als Dioxymalonsäure betrachten:

$$2\,HO, C^6H^2O^4O^2 \qquad 2\,HO, C^6H(HO^2)O^4O^2$$
Malonsäure — Tartronsäure

$$2\,HO, C^6(HO^2)^2O^4O^2$$
Mesoxalsäure

und müsste dann die Bildung des wasserärmeren Ammoniaksalzes und des Alloxans durch einen ähnlichen Wasseraustritt wie bei der Entstehung der Fumarsäure aus Aepfelsäure erklären.

$$2\,H^4NO, C^6(HO^2)^2O^4, O^2 - 2\,HO = 2\,H^4NO, C^6O^6, O^2$$

Jedenfalls ist dieses Verhalten auch für das Studium der Glyoxalsäure interessant, da man diese Säure auch als Dioxyessigsäure betrachten kann:

$HO, C^4H^3O^2, O$. $HO, C^4H^2(HO^2)O^2, O$. $HO, C^4H(HO^2)^2O^2, O$

Essigsäure — Glykolsäure — Glyoxalsäure

Die aus Alloxan dargestellte Mesoxalsäure ist identisch mit der von Bayer durch Oxydation der Amidomalonsäure erhaltenen. Da die Mesoxalsäure durch Reduction Tartronsäure giebt, so ist auch jetzt experimentell nachgewiesen, dass die Dialursäure die Harnstoffverbindung derselben ist und somit sind sämmtliche Säuren aus der Harnsäure dargestellt, deren Harnstoffverbindungen die Glieder der Alloxangruppe bilden. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 93. Heft 4.*) *B.*

Ueber die Umwandlung der Monocarbonsäuren in höhere Dicarbonsäuren.

Wenn man nach Kolbe Monochloressigsäure mit einer mässig concentrirten wässerigen Lösung von Cyankalium erhitzt, so tritt leicht eine Zersetzung ein, und man erhält Chlorkalium und Cyanessigsäure. Die zum Sieden erhitzte und mit einem Ueberschuss von Kali eingedampfte Lösung entwickelt Ammoniak in. Menge. Wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, so sättigt sich dieser mit Malonsäure, die man durch Verdunstung des Lösungsmittels in leicht gelb gefärbten Krystallen erhält. Durch Behandeln mit Thierkohle erhält man sie in schönen farblos durchsichtigen quadratulären Tafeln.

Die so erhaltene Malonsäure ist mit derjenigen identisch, welche Dessaignes aus Aepfelsäure darstellte. Ihre Bildung aus Cyanessigsäure lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$\underbrace{KO, C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\C^2N\end{matrix}\right\}[C^2O^2]O}_{\text{Cyanessigsaures Kali}^*)} + KO, 3\,HO =$$

$$\underbrace{2\,KO, (C^2H^2)''\left[\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right]O^2}_{\text{Malonsaures Kali.}} + H^3N.$$

Kolbe will sich jetzt damit beschäftigen, die Propionsäure in Bernsteinsäure umzuwandeln und mit Hülfe der Mono- und Dicarbonsäuren die dreibasischen Tricarbonsäuren zu erhalten, die drei Gruppen Carbonyl (C^2O^2) einschliessen. Diese Pläne sind theilweise durch H. Müller schon realisirt, der eine Arbeit veröffentlichte:

*) Dieses ist das Derivat der Essigsäure $HO, C^2H^3[C^2O^2]O$, welche Kolbe eine Monocarbonsäure nennt, weil sie nur eine einzige Gruppe Carbonyl (C^2O^2) enthält.

„Ueber eine neue Methode der Bildung der Malon- und Bernsteinsäure.“ — Beide haben demnach denselben Gegenstand bearbeitet und sind, was die synthetische Bildung der Malonsäure betrifft, zu demselben Resultate gelangt. (*Annal. d. Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber eine neue Bildung von Malon- und Bernsteinsäure.

Hugo Müller versuchte, von der Thatsache ausgehend, dass das Chlor in der Chloressigsäure sich leicht durch andere Elemente ersetzen lässt, dasselbe durch Cyan zu ersetzen, um durch die so erhaltene Cyanessigsäure einen Körper zu haben, der zugleich in die Essigsäure- und die Oxalsäure-Reihe gehört.

Nach H. Müller wirkt Jodessigäther leicht auf das Cyansilber ein und bildete Cyanessigäther. Chloressigäther und Cyankalium gaben ein eben so günstiges Resultat, und der beste Weg, Cyanessigäther darzustellen, besteht darin, dass man Chloressigäther in Alkohol löst und krystallisirtes Cyankalium in geringem Ueberschuss zusetzt. Bei gelinder Erhitzung beginnt die Einwirkung, es bildet sich Chlorkalium, und durch Filtriren und Abdestilliren des Alkohols vom Filtrate erhält man in der Retorte zurückbleibend den Cyanessigäther. Die Destillation muss des hohen Siedepunctes wegen am besten in einer Wasserstoff-Atmosphäre vorgenommen werden. Der so erhaltene Cyanessigäther ist eine schwere ölige, fast geruchlose und süsslich schmeckende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali wird Ammoniak entbunden, und nach Beendigung der Reaction fällt Kupfervitriol einen grünen Niederschlag, der nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung prächtige Krystalle liefert, die alle Eigenschaften der Dessaigne'schen Malonsäure besitzen.

H. Müller untersuchte auch weiter das Verhalten der Chlorpropionsäure, die aus Lactylchlorid nach Ullrich's Methode dargestellt worden war, und erhielt bei analoger Behandlung eine kleine Menge einer krystallinischen Säure, welche beim Erhitzen die bekannten für Bernsteinsäure so charakteristischen Dämpfe gab. Durch weitere Untersuchungen muss noch bestätigt werden, ob diese beiden Säuren wirklich Malon- und Bernsteinsäure sind.

Vergleicht man diese neue Art der Bildung von Bernsteinsäure mit der aus Cyanäthylen

$$\underset{\text{Cyanpropionsäure}}{C^6H^5(C^2N)O^4} + 4\,HO = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C^6H^5(C^2HO^4)O^4} + H^3N$$

$$\underset{\text{Cyanäthylen}}{C^4H^4(C^2N)^2} + 8\,HO = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C^4H^4(C^2HO^4)^2} + 2\,H^3N$$

so findet man leicht eine Analogie und die Annahme, die Bildung der Cyanpropionsäure sei die erste Stufe in der Zersetzung des Cyanäthylens, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit. Auch ist nach H. Müller die Existenz homologer Reihen, deren Glieder von einander um C^2O^4 verschieden sind, sehr wahrscheinlich. (*Chem. Soc.* — *Chem. Centrbl.*) *B.*

Ueber die Säuren, welche man aus Cyanüren der oxygenirten zwei- und dreiatomigen Alkoholradicale erhalten kann.

Mit jedem Glykol kann man ein einatomiges und ein zweiatomiges *) Radical erhalten, mit jedem Glycerin drei Radicale, die ein-, zwei- oder dreiatomig sind. Man kennt nur eine kleine Zahl der Cyanüre dieser Radicale, und man kann die Frage aufwerfen, wenn solche Cyanüre existiren, besonders Sauerstoff-haltige, und wenn diese letztern sich durch Kali zersetzen, wie verhalten sich die Cyanüre der Kohlenwasserstoff-Radicale. Aus jedem Glykol müsste man zwei, aus jedem Glycerin drei Säuren erhalten können. Das zeigt die folgende Zusammenstellung:

Zweiatomiger Alkohol. (Glykol.)		Cyanür.	Säure.
Glykol-Chlorhydrin	$C^4H^5O^2Cl$	$C^4H^5O^2Cy$**)	$C^6H^6O^6$ (Milchsäure)
Aethylen-Chlorür	$C^4H^4Cl^2$	$C^4H^4Cy^2$	$C^8H^6O^8$ (Bernsteinsäure zweibasisch).
Dreiatomiger Alkohol. (Glycerin.)		**Cyanür**	**Säure**
Monochlorhydrin	$C^6H^7O^4Cl$	$C^6H^7O^4Cy$	$C^8H^8O^8$
Dichlorhydrin	$C^6H^6O^2Cl^2$	$C^6H^6O^2Cy^2$	$C^{10}H^8O^{10}$ (zweibasisch)
Trichlorhydrin	$C^6H^5Cl^3$	$C^6H^5Cy^3$	$C^{12}H^8O^{12}$ (dreibasisch).

*) $C^4H^6O^4 - HO^2 = (C^4H^5O^2)'$
$C^4H^6O^4 - 2\,HO^2 = (C^4H^4)''$
$C^6H^8O^6 - HO^2 = (C^6H^7O^4)'$
$C^6H^8O^6 - 2\,HO^2 = (C^6H^6O^2)''$
$C^6H^8O^6 - 3\,HO^2 = (C^6H^5)'''$.

**) Wislicenus hat dieses Cyanür dargestellt und es wirklich in Milchsäure übergeführt.

tionirende Krystallisation drei wohlcharakterisirte Säuren auf. Die eine hat die Zusammensetzung der zweifach-gebromten Maleïnsäure und wird **Bibrommaleïnsäure**, $C^8H^2Br^2O^8$, genannt; die beiden anderen haben die Formel der **einfach-gebromten Maleïnsäure**, sind isomer mit Monobrommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure, und sind als **Metabrommaleïnsäure** und **Parabrommaleïnsäure**, $C^8H^3BrO^8$, zu bezeichnen.

Man kennt demnach jetzt vier Säuren von der Zusammensetzung der einfach gebromten Maleïnsäure, die Para-, Meta-, Mono- und Isobrommaleïnsäure. Diese vier Körper unterscheiden sich von einander durch verschiedenen Schmelzpunct, verschiedene Krystallisation und verschiedenes Verhalten ihrer Silbersalze, und sind demnach als isomere Verbindungen zu betrachten. (*Annalen der Chem. u. Pharm. CXXX. 1—11.*) *G.*

Glykoweinsäure.

Die Glykoweinsäure ist eine neue, von A. Schöyer entdeckte, der Weinsäure isomere Säure.

Glyoxal, der Aldehyd der Oxalsäure, verbindet sich in wässeriger Lösung unmittelbar mit Cyanwasserstoff zu einem Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C^8H^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$. Die erhaltene Lösung versetzt man mit Kalihydrat in geringem Ueberschusse, auf 1 Mol. verbrauchten Glyoxal 2 Mol. Kalihydrat, und erwärmt im Wasserbade, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Die stark gebräunte Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt, durch Thierkohle entfärbt und mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt. Das durch Schwefelwasserstoff zerlegte Bleioxydsalz liefert dann eine farblose Lösung der freien Säure, welche beim Eindampfen als zähe, syrupartige, sehr saure Masse zurückbleibt und nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure monoklinoëdrische Krystalle der Glykoweinsäure giebt.

Die **Glykoweinsäure** ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst an feuchter Luft, kann ohne Veränderung bis auf 100° erhitzt werden, verbreitet bei stärkerem Erhitzen denselben Geruch, wie Weinsäure, entwickelt dann saure Dämpfe und lässt voluminöse Kohle zurück. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, auch das saure Kalisalz, aber unlöslich in Alkohol. Mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum erhält man aus solchen Lösungen

weisse, amorphe Niederschläge, eben so durch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXII. 168—171.*) *G.*

Umwandlung inactiver Weinsäure in Traubensäure.

Bei längerem Erhitzen von gewöhnlicher Weinsäure oder Traubensäure bildet sich bekanntlich etwas inactive Weinsäure, eben so bei längerem Kochen jener mit Salzsäure. Es entsteht nun die Frage, ob die Umwandlung deshalb so beschränkt ist, weil die inactive Weinsäure selbst eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne erleidet. Um dies nachzuweisen, hat V. Dessaignes (*Bull. de la soc. chim. 1865*) trockene inactive Weinsäure bei 200° destillirt, bis ein Drittel zersetzt war. Das Destillationsproduct bestand aus Brenztraubensäure. Aus dem nur wenig gefärbten flüssigen Rückstande in der Retorte schieden sich nach längerer Zeit Krystalle von unzersetzter inactiver Weinsäure aus, deren Mutterlauge zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, durch wiederholtes Umkrystallisiren 2 Doppelsalze gab; das eine derselben enthielt Traubensäure und bildete etwa $^1/_3$ der Masse, das andere war ein saures Ammoniaksalz der inactiven Weinsäure. Es verwandelt sich also die inactive Weinsäure unter denselben Bedingungen, die sie aus der Traubensäure entstehen lassen, selbst wieder in die letztere und kann also indirect in rechts- und links-drehende Weinsäure zerlegt werden. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94. 6.*) *B.*

Tartramid und Tartraminsäure.

Tartramid erhält man nach K. Grote am besten, wenn man trockenes Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureäther bis zur vollständigen Sättigung einleitet. Beim Erkalten scheidet es sich in concentrisch-gruppirten Nadeln aus, von der Formel $C^8H^8O^8N^2$. Seine concentrirte Lösung löst in der Wärme Quecksilberoxyd und scheidet beim Erkalten Quecksilber-Tartramid in deutlichen krystallinischen Krusten ab.

Tartraminsäure entsteht neben Weinsäure, wenn man ein Gemenge von Weinsäureäther und wässerigem Ammoniak eindampft. Sie stellt einen unkrystallisirbaren Syrup dar. Ihr Kalksalz von der Formel $C^8H^6CaNO^{10}$

krystallisirt in grossen tetraëdrischen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol; ihr Bleioxydsalz, durch Digestion der freien Säure mit Bleioxydhydrat gewonnen, ist löslich, scheidet aber alsbald basisches Salz ab; ihr Barytsalz wird durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten und bildet beim Verdampfen krystallinische Krusten, deren Zusammensetzung $= C^8H^6BaNO^{10} + 8$ aq. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXX. 202—206.*) *G.*

Carballylsäure.

Kekulé hat bereits angegeben, dass aus Aconitsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam eine wasserstoffreichere Säure gebildet wird. Diese Säure ist die Carballylsäure und ist jetzt von H. Wichelhaus genauer untersucht worden, welcher zugleich fand, dass sie mit einer vor Kurzem von Simpson auf synthetischem Wege aus Cyanallyl dargestellten Säure identisch ist. Die Carballylsäure ist nach der Formel $C^{12}H^8O^{12}$ zusammengesetzt, krystallisirt in durchsichtigen Gruppen von prismatischem Habitus und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze krystallisiren schwer. Bemerkenswerth ist ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man nämlich Eisenchloridlösung mit einer Lösung der Säure, so zeigt sich alsbald eine Trübung, die beim Kochen oder längeren Stehen in einen voluminösen Niederschlag übergeht, der aus einer Verbindung des Eisenoxyds mit der organischen Säure besteht. Eisenoxydulsalze werden durch die Carballylsäure nicht zersetzt, eben so wenig die Sesquioxydsalze der dem Eisen ähnlichen Metalle. (*Annalen der Chem. und Pharm. CXXXII. 61—66.*) *G.*

Bereitung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-citronensauren Ammoniaks.

Dieses in neuerer Zeit unter dem Namen *Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico* häufig in verschiedenen Gegenden der Schweiz und Deutschlands verschriebene Eisenpräparat wird am besten nach Apotheker St's Vorschrift auf folgende Weise bereitet.

2 Pfd. krystallisirten phosphorsauren Natrons werden zuerst entwässert und dann durch Glühen in einem Por-

cellantiegel in pyrophosphorsaures Natron verwandelt. 4 Unzen des letzteren Salzes löst man dann in 6—7 Mass Wasser und fällt diese Lösung entweder mit Eisenchlorid oder mit schwefelsaurem Eisenoxyd oder auch mit salpetersaurem Eisenoxyd so weit als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser ist namentlich feucht ganz weiss, erhält aber bei Anwendung eines Ueberschusses von Eisenlösung leicht eine selbst durch Auswaschen nicht völlig zu entfernende gelbliche Färbung. Dieser Niederschlag muss durch Absetzenlassen und Decantiren von dem dabei befindlichen Natronsalz völlig befreit werden. Nach der völligen Befreiung von dem Natronsalze sammelt man den Niederschlag auf einem mit Filtrirpapier bedeckten Colatorium und übergiesst ihn hierauf in einer Porcellanschale mit einer indessen bereiteten Lösung von citronensaurem Ammoniak, welches durch Sättigung von kohlensaurem Ammoniak mit Citronensäure in der Wärme bereitet wird. Gewöhnlich reicht eine aus 2 Unzen dargestellte, 16 Unzen betragende Lösung von citronensaurem Ammoniak hin, selten ist noch ein nachträglicher Zusatz von citronensaurem Ammoniak, aus weiteren 2 Drachmen Citronensäure nöthig.

Bei der Bereitung dieses Präparats darf nie die Temperatur von 10° C. überschritten werden.

Die nun in einigen Tagen unter bisweiligem Umrühren mit einem Glasstabe sich bildende noch trübe grüne Auflösung wird filtrirt, wobei sich meistens der noch suspendirte Niederschlag völlig löst und das Filtrat nun eine klare grüne, zuweilen oft etwas ins Bräunliche ziehende Flüssigkeit darstellt. Diese muss rasch bei nicht zu hoher Temperatur eingedampft werden. Am schönsten wird das Präparat erhalten, wenn es in dünner Schicht auf flachen Tellern im nicht zu heissen Ofen eingetrocknet wird. Es bildet dann schöne grüne Schuppen, welche im Wasser leicht löslich sind und beim Zerreiben ein lichtgrünes Pulver liefern, welches sich an trockener Luft gut hält, an feuchter dagegen leicht bräunlich wird. (*Schweizer Wochenschr. 1864. 20.*) *B.*

(Vergleiche die Darstellung dieses Präparats nach Thiriaux und Francqui, Archiv der Pharmacie, 1860, II. R. Bd. 103. S. 322—324.) H. L.

Ueber citronensaures Wismuthoxyd-Ammoniak.

Seit einigen Jahren circulirt in England ein sog. *Liquor Bismuthi*, welchen C. F. Schacht zu Clifton anfertigt und der von den Aerzten dem *Magisterium Bismuthi* vorgezogen wird. Tichborne hat denselben untersucht und gefunden, dass derselbe eine Auflösung des citronensauren Wismuthoxyd-Ammoniaks in Wasser ist, auch eine Vorschrift gegeben, welche aber Wittstein nicht praktisch findet, indem dessen angestellte Versuche zeigten, dass auf die von Tichborne angegebene Weise das Wismuthoxyd nur sehr schwierig in Lösung geht und dass es viel praktischer ist, statt des reinen Oxyds das citronensaure Wismuthoxyd anzuwenden.

Das citronensaure Wismuthoxyd stellt man nach folgenden Verhältnissen dar:

Basisch kohlensaures Wismuthoxyd .	1 Unze,
Citronensaures Kali	$1\frac{1}{4}$ Unze,
Salpetersäure	$1\frac{1}{2}$ Unze,
Destillirtes Wasser q. s.	

Man löst das basische Carbonat in der Säure und verdünnt die Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Unzen Wasser; löst das citronensaure Kali in 2 Pinten (32 Unzen) Wasser und mischt zu dieser Lösung langsam unter beständigem Umrühren jene salpetersaure Lösung. Nach Verlauf einiger Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn vollständig mit Wasser aus und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Um nun das citronensaure Wismuthoxyd-Ammoniak zu erhalten, reibt man eine beliebige Menge citronensaures Wismuthoxyd mit Wasser zu einem dicken Brei und setzt unter fortwährendem Reiben so lange starken Ammoniakliquor hinzu, bis vollständige Lösung erfolgt ist, wobei man einen Ueberschuss zu vermeiden hat. Die Solution wird filtrirt und auf Glasplatten dünn ausgestrichen, wo sie zu Blättchen eintrocknet.

Das so erhaltene citronensaure Wismuthoxyd-Ammoniak bildet weisse, glänzende, halb-durchsichtige, luftbeständige in Wasser leicht lösliche Blättchen. Seine wässerige Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen von selbst, weshalb bei Bereitung des flüssigen Präparats kleine Portionen Alkohol und Ammoniak hinzugesetzt werden müssen.

Die Analyse des trockenen Doppelsalzes gab folgendes Resultat:

BiO^3	237	50,11 Proc.
H^4NO	26	5,50 „
$C^{12}H^5O^{11}$	165	34,88 „
5 HO	45	0,51 „
$BiO^3,H^4NO,C^{12}H^5O^{11}+5HO$	=473	100,00 „

Zur Bereitung des flüssigen citronensauren Wismuthoxyd-Ammoniaks (*Liquor Citratis Bismuthi et Ammonii*) löst man 260 Grm. des trockenen citronensauren Wismuthoxyd-Ammoniaks in 14 Unzen Wasser, neutralisirt die Lösung mit Ammoniakliquor und fügt noch 2 Unzen Alkohol hinzu. Oder: Man löst ausgewaschenes, noch feuchtes citronensaures Wismuthoxyd in der nöthigen Menge Ammoniakliquor, verdünnt die Lösung mit ihrem gleichen Volum Wasser und filtrirt. Hierauf ermittelt man ihren Wismuthgehalt dadurch, dass man zu $^1/_2$ Unze der Lösung Ammoniumsulfid im Ueberschuss setzt, den entstandenen Niederschlag von Schwefelwismuth auf einem gewogenen Filter sammelt, wäscht, bei 100° C. trocknet und aus seinem Gewichte das Wismuthoxyd berechnet; 261 BiS^3 entsprechen 237 BiO^3. Nachdem dies geschehen, verdünnt man die Lösung mit so viel Wasser, dass 1 Drachme derselben 1 Gran Wismuthoxyd = 2 Gran des Doppelsalzes enthält und dass $^1/_8$ der gesammten Wassermenge durch Alkohol vertreten wird. (*Wittstein's Vierteljahrschr. 14. 208.*) *B.*

Ueber die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure.

Alle organischen Säuren, die nur C + H + O enthalten, lassen sich nach A. Bayer von der Ameisensäure ableiten, indem man an die Stelle des einen Wasserstoffs in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd oder eine aus diesen bestehende complicirte Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die Ameisensäuregruppe $C^2O^2HO^2$, welche Bayer Carboxyl zu nennen vorschlägt, und in einen Rest. Die Basicität der Säure hängt ab von der Anzahl der in derselben enthaltenen Carboxyle, eine Regel, die zuerst von Kekulé, wenn auch in etwas anderer Form ausgesprochen ist.

Die Synthese einer solchen Säure ist hiernach auf drei verschiedenen Wegen möglich. Entweder fügt man irgend einer Gruppe Carboxyl hinzu, oder man vergrössert den Rest einer schon Carboxyl enthaltenden Substanz,

d. h. einer Säure, oder man vereinigt endlich mehre Säuremolecüle zu einem neuen Molecül. In die erste Classe gehören die Synthesen durch Zuführung von Kohlensäure auf directem Wege oder durch Vermittelung von Cyan, in die zweite die Bildung von Zimmtsäure aus Benzoësäure und Chloracetaten, in die dritte die von Löwig beobachtete Reduction des Oxaläthers. Diese letztere Reaction, wobei sich aus der Oxalsäure Desoxalsäure bildet, ist von besonderem Interesse, weil sie direct von einer einfachen zu einer sehr complicirten führt. Indessen ist der von Löwig beobachtete Fall so verwickelt, dass er nicht wohl zu einer Verallgemeinerung geeignet ist, und Bayer hat sich daher bemüht, eine ähnliche Reaction unter möglichst einfachen Bedingungen herzustellen.

Einen Vorgang, der in dieselbe Gruppe von Erscheinungen gehört, nämlich die spontane Verdreifachung der Brenztraubensäure, ist übrigens schon lange bekannt. Diese Säure enthält als Rest einen Aldehyd, welcher sich von selbst wie der gewöhnliche Aldehyd verdreifacht und das dazu gehörige Carboxyl mit in die neue Verbindung hinüber nimmt, so dass eine dreibasische Säure gebildet wird. Benutzt man diesen Fingerzeig, so ist zur Bildung einer complicirten Säure aus einer einfachen nur nöthig, dass man den Rest der letzteren in einen labilen Zustand versetzt, der ihn geeignet macht, ähnlich wie der Aldehyd, zu dritt sich an einander zu lagern.

Die Essigsäure, von welcher Bayer ausgegangen ist, ist eine Verbindung von Methyl und Carboxyl. Handelt es sich nun darum, diese Säure zu einer ähnlichen Condensation wie die der Brenztraubensäure zu veranlassen, so muss das Methyl in einen labilen Zustand gesetzt werden. Als Mittel zu diesem Zwecke bietet sich die Methode dar, welche man zur Darstellung der Alkoholradicale benutzt, nämlich Einführung von Brom und nachherige Wegnahme desselben durch Natrium. Bayer liess daher dieses Metall auf den Aether der Bromessigsäure einwirken und erhielt in der That einen Aether, der sich von einer verdreifachten Essigsäure ableitet, indem 3 At. Brom und 1 At. Wasserstoff austreten:

$$3(C^4H^5O, C^4H^2BrO^3) = 3\,C^4H^5O, C^{12}H^5O^9 + 3\,Br + H.$$

Bromessigäther — Aceconitäther

Lässt man Natrium auf Bromessigäther in der Hitze einwirken, so entsteht eine schmierige braune Masse, die sich an der Luft unter Schwärzung zersetzt. Im Vacuum destillirt, giebt dieselbe einen Aether, der unter gewöhn-

lichem Druck nicht destillirt werden kann, im leeren Raume dagegen etwas über 200° ohne Zersetzung übergeht. Dieser Aether besitzt sehr viel Aehnlichkeit mit dem Aconitsäureäther und zeigt auch dieselbe Zusammensetzung; er ist indessen ein Gemisch der Aetherarten zweier neuer Säuren, der Aceconitsäure und der Citracetsäure. Zur Trennung derselben muss man ihre Barytsalze darstellen. Der rohe Aether löst sich leicht in Barytwasser und giebt beim Eindampfen ein schwer lösliches Salz, den aceconitsauren Baryt, und ein leichtlösliches Salz, den citracetsauren Baryt.

Die Aceconitsäure zeigt die Zusammensetzung $C^{12}H^8O^{12}$ und ist eine dreibasische Säure. Mit Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sie einen weissen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd einen körnigen, und zeigt mit Kalkwasser erhitzt dieselbe Erscheinung wie die Citronensäure, indem sich die Lösung beim Erwärmen trübt und beim Erhalten wieder klärt. Die freie Aceconitsäure krystallisirt in warzenförmig vereinigten Nadeln wie die Aconitsäure, aber leichter wie diese und ist ebenfalls in Aether leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, verbrennt mit Hinterlassung von wenig Kohle und giebt im Röhrchen erwärmt kein krystallisirendes Sublimat wie das von Dessaignes beobachtete Reductionsproduct der Aconitsäure.

Die Citracetsäure scheint nicht zu krystallisiren und bietet der Untersuchung einige Schwierigkeiten dar, so dass die Formel noch nicht mit Bestimmtheit hat festgestellt werden können. Indessen kann dieselbe von der Aceconitsäure wohl nicht viel abweichen, da die gemischten Aether fast genau die Zusammensetzung des Aceconitäthers zeigten. Sie ist eine dreibasische Säure, indessen scheint das dritte Atom Metalloxyd nur schwach gebunden zu sein, da das dreibasische Salz stark alkalisch reagirt. Die Silberoxyd- und Bleioxydsalze sind amorphe Niederschläge, welche sich in Wasser lösen; ersteres schwärzt sich sehr schnell am Lichte.

Die Formel der Aceconitsäure kann folgendermassen geschrieben werden: $3\,HO, C^6H^5, C^6O^6, O^3$, indessen muss man dabei berücksichtigen, dass der Entstehung nach der Kohlenwasserstoff C^6H^5 der Grund des Zusammenhanges der drei Kohlenoxyde ist. Ferner ergiebt sich aus der Bildung dieser Säure, dass die Kohlenoxyde mit dem Reste in derselben Weise verbunden sind, wie dies in der Essigsäure der Fall ist. Da nun zum vollständigen

dung ist das Gerbmehl der Nachbarzellen nicht zu unterscheiden, wie letzteres ist es componirt.

Im Holze führen nur die Markstrahlzellen Gerbmehl, die Zellfasern enthalten stets Stärkemehl, auch wenn sie den Markstrahlen unmittelbar anliegen. Im Baste sind Markstrahlzellen, die Sieb-Zellfasern und die jungen Bastbündelfasern Träger amorphen Gerbmehls, das sich bei Beginn des Zuwachses auch in den innersten Siebfasern findet.

Wie im Marke, so sind es auch in der grünen Rinde besondere, netzförmig-verzweigte Zellencomplexe, in denen das amorphe Gerbmehl lagert, von da in das Collenchym, in die Korkzellen und selbst in die Oberhautzellen eingehend.

Hartig's Vermuthung, dass das Gerbmehl ursprünglich Stärkemehl oder Grünmehl sei, hat sich nicht bestätigt. In den jüngsten, eben ausbrechenden Trieben lassen sich diejenigen Zellen, welche später Gerbmehl führen, als solche schon erkennen durch die Reaction ihres Inhaltes auf Eisensalze.

Trotz der oft überraschenden Aehnlichkeit des Gerbmehls in Form, Grösse, Bildung und Färbung mit Stärkemehl oder Grünmehl, stellt sich dasselbe also auch in genetischer Hinsicht gleichberechtigt neben Wandungs-, Grün-, Stärke- und Klebermehl und gehört wie diese in die Gruppe der fixirten, organisirten Reservestoffe.

Das Gerbmehl ist nicht allein der Träger des Gerbstoffs, sondern auch vieler anderer Pflanzenstoffe, besonders aus der Gruppe der Farbstoffe, der Alkyle und der Alkaloide. (*Bot. Ztg. 1865. 30.*) *B.*

Bestimmung der gerbstoffhaltigen Bestandtheile.

Die organischen Substanzen verhalten sich nach Millon beim Erhitzen ihrer Lösung mit Jodsäure verschieden und lassen sich dem entsprechend in 3 Classen theilen. Die erste Classe umfasst diejenigen Stoffe, deren Oxydation durch Jodsäure vollkommen durch die Gegenwart einer kleinen Menge von Blausäure verhindert wird. Hierher gehören die Oxal-, Ameisen-, Weir-, Mecon-, Citronen- und Milchsäure, die Stärke, das Dextrin, die Zuckerarten, das Salicin, das Gummi, das Bittermandelöl, nach Commaille auch noch die Cellulose, das Strychnin, das Brucin, das Veratin und das Amygdalin. Zur zweiten Classe gehören diejenigen Substanzen, welche unter

gleichen Umständen von der Jodsäure angegriffen werden, nämlich die Proteïnstoffe, das Aceton, die Gallussäure, die Gerbsäure, das Kreosot und das Morphin. Die Zerstörung der Proteïnstoffe geht sehr langsam und namentlich nur unter Einwirkung des Lichts von Statten. Die dritte Classe umfasst alle diejenigen Substanzen, welche in keinem Falle von Jodsäure angegriffen werden. Dies sind: die Essig-, die Butter- und die Camphersäure, der Harnstoff, der Leim und nach Commaille die Valeriansäure, das Chinin, das Cinchonin, das Coffeïn, das Codeïn, das Narkotin und das Asparagin.

Hiernach ist es klar, dass wenn man einen Körper, welchen die Jodsäure bei Gegenwart von Blausäure reduciren kann, und hierher gehören die gerbstoffhaltigen Substanzen, mit diesen beiden Säuren in Berührung bringt, es wenig ausmacht, welche inactive Substanz ausserdem noch daneben vorhanden ist. Die Ausführung eines solchen Versuchs würde etwa folgende sein: Man nimmt ein bekanntes Volum einer titrirten Lösung von Jodsäure, doch so, dass diese im Ueberschusse vorhanden ist, und lässt $^1/_4$ Stunde lang mit der fraglichen Lösung sieden. Hierbei wird alles Jod abgeschieden. Man entfärbt die erkaltete und gemessene Flüssigkeit mit Thierkohle und bestimmt die noch vorhandene Jodsäure. Commaille führt diese Bestimmung auf vierfach verschiedene Weise aus: erstens als Jodsilber, indem er die Jodsäure durch schwefelige Säure reducirt, zweitens als jodsaures Silberoxyd, drittens mit einer titrirten schwefelsauren Indigolösung, viertens mit einer titrirten Jodkaliumlösung. In allen Fällen wurden übereinstimmende Resultate erzielt.

Um diejenige Menge Jodsäure kennen zu lernen, welche einer Gewichtseinheit von Gerbsäure oder Gallussäure entspricht, stellte Commaille besondere Versuche an. Es ergab sich, dass 1 Grm. Gallussäure 2,366 Grm. Jodsäure zerstört. Diese Resultate wurden durch Bestimmung der Jodsäure in Form vom Silberjodat erhalten. Die übrigen Bestimmungsmethoden gaben nur wenig abweichende Resultate und im Mittel ergab sich:

für Gallussäure	für Gerbsäure
2,373	2,324.

Auf diese Weise wurde der Gerbstoffgehalt folgender Pflanzensubstanzen bestimmt:

Grüne Galläpfel	(Bestimmung mit Silberjodat)	76,14
Andere Sorte		81,88
„ „		80,56

schen Chinarinde mit Säuren in der Wärme erhielt, ist ihrer Zusammensetzung nach homolog mit dem rothen Körper aus dem Gerbstoff von *Aesculus Hippocastanum*. Dies veranlasste Rochleder, auch die Chinagerbsäure in Arbeit zu nehmen, die, wie schon Berzelius fand, mit HCl erhitzt einen schönen rothen Körper liefert.

Das merkwürdige Verhalten der Gerbstoffe gegen Ammoniumsulfhydrat veranlasste ebenfalls die Wiederholung mancher Versuche.

Durch diese Nebenarbeiten verzögerte sich noch die Publication von Rochleder's Arbeit über die Bestandtheile der Rosskastanienrinde. (*Wiener Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Cl. L. Bd. II. Hft. II. Abth. S. 265—267.*) *H. Ludwig.*

Arbutin in Pyrola umbellata.

Das Arbutin, den bisher nur in der Bärentraube, *Arbutus uva ursi*, aufgefundenen eigenthümlichen Körper, haben C. Zwenger und C. Himmelmann jetzt auch aus den Blättern von *Pyrola umbellata* dargestellt.

Die zerschnittenen Blätter werden wiederholt mit Wasser ausgekocht, die abgegossene Lösung wird durch Abdampfung concentrirt und die Flüssigkeit erst durch neutrales und nach dem Filtriren durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Das Filtrat von dem durch basisch-essigsaures Bleioxyd hervorgerufenen Niederschlag befreit man mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei, dampft auf dem Wasserbade ein, schüttelt die eingedampfte Masse mit einem Gemenge von 8 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, um eine die Krystallisation hindernde, syrupartige Substanz zu entfernen, und bringt dann die ätherische Lösung zur Krystallisation. Die gewonnenen Arbutin-Krystalle werden durch Pressen zwischen Papier und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kohle gereinigt.

Die Ausbeute von Arbutin aus dem Wintergrün (*Pyrola umbellata*) ist so bedeutend, dass sich diese Pflanze zur Gewinnung des Arbutins recht vortheilhaft benutzen lässt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 203—209.*) *G.*

Ueber den Giftstoff der Coriaria myrtifolia.

Die Blätter dieses zu den Simarubeen gehörenden, im südlichen Europa einheimischen kleinen Strauchs verdienen darum die besondere Aufmerksamkeit des Apothekers, weil sie schon zur Verfälschung der Sennesblätter

verwendet worden sind und sehr giftig wirken. An ihrer Dreinervigkeit und lederartigen Beschaffenheit lassen sie sich indessen leicht von den Sennesblättern unterscheiden. Peschier und Morin haben schon eine Untersuchung dieser Blätter ausgeführt, aber es ist ihnen nicht gelungen, den Giftstoff der Blätter rein und krystallisirt darzustellen.

Riban (*Bull. de la Soc. chim. de Paris. 1864*) hat nun in neuester Zeit denselben rein und krystallisirt dargestellt und da er ihn als eigenthümlich erkannte, so gab er ihm den Namen Coriarimyrtin.

Zur Darstellung des Coriarimyrtins fällt man den Saft oder Aufguss der Blätter mit Bleiessig, filtrirt, befreit das Filtrat von dem überschüssigen Bleie durch Schwefelwasserstoff, verdampft zum Syrup, schüttelt diesen wiederholt mit Aether, und lässt letztern verdunsten, worauf das Coriarimyrtin herauskrystallisirt. Durch Umkrystallisation wird es vollständig rein. —

Das reine Coriarimyrtin bildet weisse, geruchlose, sehr bitter schmeckende Krystalle, welche in das monoklinische System zu gehören scheinen, löst sich sehr schwer in heissem und kalten Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol, auch gut in Aether, Chloroform, Benzol, lenkt den polarisirten Lichtstrahl um 24° nach Rechts, schmilzt bei 220° zu einer farblosen Flüssigkeit, bei längerem Verweilen in dieser Temperatur nimmt es eine bräunliche Farbe an, erstarrt wieder krystallinisch, reagirt ganz neutral, sättigt die Säuren nicht und enthält keinen Stickstoff.

Durch Digestion mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Zucker und in ein in schmutzig weissen Flocken sich ausscheidendes Harz, welches Riban mit „Coriamyretin“ bezeichnet. Das Coriarimyrtin gehört mithin zu den Glykosiden. Durch Synaptas (Emulsin) erleidet es jedoch keine Veränderung.

Zwei Elementaranalysen ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff.....	63,69	63,90
Wasserstoff.....	6,56	6,49
Sauerstoff.....	29,75	29,61
	100,00	100,00.

Nach den von Riban an Thieren angestellten Versuchen verdankt der myrtenblätterige Gerbestrauch seine Giftigkeit jenem eigenthümlichen Glykoside. Das Coriari-

theil treffen mehrere sehr bezeichnende Reactionen mit der wünschenswerthesten Genauigkeit mit ganz kleinen Abweichungen ein, weshalb Bolley auch nicht den geringsten Anstand nimmt, das Chrysopikrin von Stein für Vulpinsäure zu erklären, womit zugleich erwiesen wäre, dass diese Säure eine allgemeinere Verbreitung in gelben Flechtenarten hat, als bis jetzt angenommen werden durfte.

Die Versuche, diese gelbe, reichlich in den Arvenbeständen der Walliser und Bündtner Alpen zu findenden Flechte für die Zwecke des Färbers nutzbar zu machen, haben, da die Niederschläge wenig gesättigte und in den Nüancen sehr gewöhnliche Farben geben und der Umstand, dass der Farbstoff in Wasser fast unlöslich ist, keinen entsprechenden Erfolg gezeigt. (*Buchn. n. Repert. f. Pharm. Bd. 14. 1.*) *B.*

Everniin.

So nennt Fr. Stüde eine neue in der *Evernia Prunastri* aufgefundene glykogene Substanz. Die Darstellung dieses Körpers beruht auf seiner Löslichkeit in Kali- oder Natronlauge, mit welcher man die Flechte bei gewöhnlicher Temperatur so lange in Berührung lässt, bis die Flüssigkeit dunkelgrün geworden ist. Durch Zusatz von Alkohol zu dem Filtrat fällt dann das Everniin in Form von bräunlichen Flocken nieder, die man durch wiederholtes Auflösen in Wasser, durch Kochen mit Thierkohle und Behandeln mit Alkohol oder Aether von dem Farbstoffe reinigen kann.

Im reinen Zustande bildet das Everniin ein gelblichweisses Pulver, welches unter dem Mikroskop amorph erscheint; es ist geschmack- und geruchlos, quillt im kalten Wasser auf und löst sich sehr leicht in demselben beim Erwärmen. Eben so löst es sich leicht in Kali- und Natronlauge, so wie in verdünnten Säuren, ist dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. Aus der wässerigen, alkalischen und sauren Lösung wird es durch Alkohol und Aether, aus der wässerigen durch neutrales essigsaures Bleioxyd und Ammoniak gefällt. Merkwürdig ist seine Eigenschaft, Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd in Lösung zu halten; ersteres wird auf Zusatz von Kalilauge wieder ausgeschieden. Die Zusammensetzung des Everniins entspricht der Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 241—244.*) *G.*

Ueber die spontane Entfärbung der Lackmustinctur.

Nach S. Meunier entfärbt sich die reine oder mit Säuren versetzte Lackmustinctur nach einiger Zeit, wenn sie in engen, an einem Ende verschlossenen Glasröhren aufbewahrt wird, und beginnt die Entfärbung immer in dem von der Berührung mit der Luft entferntesten Theile der Lösung. Durch Zusatz von etwas Salzsäure wird sie beschleunigt, durch Alkohol und Sublimat verzögert. Diese Entfärbung schreibt Meunier einer Reduction des Farbstoffes zu, dadurch hervorgerufen, dass die vorhandenen mikroskopischen pflanzlichen Organismen ihrer Umgebung den Sauerstoff entziehen, weshalb die oben genannten Substanzen durch ihre antiseptische Eigenschaft hemmend auf die Entfärbung wirken. Durch Zusatz von einer kleinen Menge Chlor wurde in Folge des sich entwickelnden Sauerstoffs die Umsetzung verlangsamt, durch Zink und Schwefelsäure dagegen konnte der Verf. die Flüssigkeit sehr schnell entfärben. Durch Schütteln mit Luft wurde die ursprüngliche violette oder rothe Farbe wieder hergestellt. (*Compt. rend. T. 59. p. 591.* — *Polyt. Centralbl. 1865. Lief. 8. S. 556.*) *Bkb.*

Chrysinsäure *).

J. Piccard fand dieses Chromogen in den Blattknospen von *Populus monilifera, P. nigra* und *P. pyramidalis.* Um dasselbe darzustellen, erschöpft man die Knospen mit Weingeist und mischt mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Hierdurch wird eine voluminöse Masse eines gelblichen Harzes niedergeschlagen, während die Chrysinsäure durch die grosse Menge frei werdender Essigsäure in Lösung bleibt. Zur vollkommenen Entfernung der harzigen Materie muss man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreien, das Filtrat eindampfen, mit Wasser das Salicin und die Essigsäure auswachen, wieder lösen und abermals mit Bleiessig versetzen. Jetzt erhält man, nachdem wie oben das Blei entfernt ist, beim Stehen des Filtrats ein weisses Pulver, das durch wiederholte Krystallisation gereinigt wird. Man erhält hierbei weisse, zerbrechliche Krystalltafeln, die sich sehr leicht in kochendem Alkohol lösen. Durch Alkalien und durch concentrirte Schwefelsäure werden dieselben mit schön goldgelber Farbe gelöst. Ihre Zusammensetzung ist $C_{22}H_8O_6$. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 93. S. 369.*) *B.*

*) „Wir haben schon hinreichend viele Namen, welche sich mit Chryso anfangen." So äussert sich Berzelius im XXV. Jahresb. S. 678 im Jahre 1846. H. Ludwig.

grasgrün. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung, bei längerem Stehen derselben wird sie durch Bildung von gewöhnlichem Morin wieder weingelb. Isomorin bildet sich auch bei Behandlung einer Lösung von Morin in erwärmter concentrirter HO, SO^3 und Behandlung der mit etwas Wasser verdünnten Lösung mit granulirtem Zink; das Endproduct dieser Reaction ist aber auch hier Phloroglycin.

Morin mit Kalihydrat geschmolzen liefert Phloroglycin und zuweilen eine kleine Menge von Oxalsäure, somit kein weiteres Zersetzungsproduct. Es sind bekanntlich vornehmlich Verbindungen von der Natur der Aldehyde, die sowohl mit H, als auch mit KO, HO identische Producte liefern können, z. B. Bittermandelöl, welches in beiden Fällen Benzalkohol liefert.

Unter den Producten der trockenen Destillation des Morins findet sich etwas Phloroglycin.

Maclurin (sogenannte Moringerbsäure).

Dasselbe befindet sich in der vom rohen Morin abfiltrirten Flüssigkeit. Man dampft sie etwas ein und erhält nach dem Erkalten einen Theil desselben in Krystallen, aus der davon abfiltrirten Mutterlauge fällt auf Zusatz von HCl eine neue Menge desselben. Man reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser (HCl zersetzt das Maclurin nicht). Nach Delffs entfärbt man die Krystalle durch Pressen zwischen Papier unmittelbar nach dem Anschiessen. Zuletzt erhält man farblose Krystalle. Auch durch Auflösen der Krystalle in heissem Wasser, Zusatz von etwas Essigsäure und Bleizucker, Einleiten von HS entfärbt das PbS die Lösung bis auf schwach gelbliche Färbung und man erhält ebenso solche Krystalle. Die Trennung des Maclurins von Morin beruht also auf der reichlichen Löslichkeit des Maclurins in heissem Wasser, worin sich Morin nur spurenweise löst.

Das Maclurin wird erst bei 130 bis 140° C. wasserfrei $= C^{26} H^{10} O^{12}$. Das bei 100° C. getrocknete enthält noch 2 HO bis 3 HO.

Behandelt man dasselbe mit concentrirter Lösung von Aetzkali in der Hitze, so zerfällt es in Phloroglycin und Protocatechusäure nach der Gleichung

$$C^{26} H^{10} O^{12} + 2\,HO = C^{12} H^6 O^6 + C^{24} H^6 O^5.$$

Das Maclurin kann also als protocatechusaures Phloroglycin = Phloroglycin - Protocatechusäure $C^{12} H^5 O^5$, $C^{14} H^5 O^7$ angesehen werden.

Der Name Moringerbsäure für diese Verbindung ist unpassend, da dieselbe keine Säure ist.

Kocht man eine nicht zu concentrirte Lösung von Maclurin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so liefert es Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ und Machromin = $C^{28}H^{10}O^{10}$. Letzteres entsteht dabei aus der Protocatechusäure nach der Gleichung

$$2\,C^{14}H^6O^8 + 4\,H = C^{28}H^{10}O^{10} + 6\,HO.$$

Das Machromin $C^{28}H^{10}O^{10} + 6\,HO$ bildet farblose flimmernde Kryställchen (feine Nädelchen), die sich an der Luft und im Lichte, so wie beim Trocknen in der Wärme rasch dunkelblau färben. Schwerlöslich selbst in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eine wässerige kochend bereitete Lösung wird allmälig beim Stehen an der Luft tief veilchenblau und giebt auf HCl-Zusatz einen amorphen indigblauen Niederschlag.

Eisenchlorid giebt in einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung des Machromins eine schön violettrothe, weiterhin königsblau werdende Färbung.

Trommer'sche Kupferoxydlösung wird durch Machromin beim Erwärmen reducirt.

Concentrirte HO, SO^3 löst das Mochromin mit orangerother, dann gelb, beim Erwärmen smaragdgrün werdender Farbe; diese bleibt auch beim Verdünnen, mit Alkali übersättigt, wird die Flüssigkeit violett. Die 6 HO entweichen bei 100 bis 130° C. Machromin wird durch Bleizucker gefällt.

Der aus Maclurin durch Eisenchlorid erzeugte dunkelindigblaue Körper löst sich leicht in Alkohol und wird daraus durch Wasser nicht gefällt.

Die angesäuerte Lösung wird durch Zn- oder Na-amalgam entfärbt und giebt dann an Aether wieder Machromin ab. Das Machrominblau hat die Formel $C^{28}H^8O^{10}$.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Maclurin in alkalischer Lösung entstehen Phloroglycin und ein amorpher in Wasser, Alkohol und Aether löslicher, durch Bleizucker fällbarer Körper = $C^{28}H^{12}O^{10}$, der mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung giebt, die mit NaO, CO^2 roth wird; er giebt bei der trocknen Destillation Krystalle von Brenzcatechin.

$$2\,C^{14}H^6O^8 + 6\,H = C^{28}H^{12}O^{10} + 6\,HO.$$

Protocatechusäure = $C^{14}H^6O^8$. Die nächsten Reactionen für ihre Erkennung sind die eigenthümlich blaugrüne Färbung ihrer Lösung mit Eisenoxydsalzen, das

Ueber den Farbstoff des Orleans.

Die Resultate der von J. Piccard im Jahre 1861 ausgeführten Untersuchung des Orleanfarbstoffes liefern den Nachweis, dass das Bixin von Kerndt kein reiner Körper ist, und geben ein Verfahren zur Reindarstellung dieses Farbestoffes. Das letztere wurde von Mylius zur Darstellung einer grösseren Menge des Materials eingeschlagen. Es ist folgendes: Behandeln von Cayenneorlean mit viel Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt abläuft, Trocknen des Rückstandes, Kochen mit starkem Weingeist, Filtriren, Abdampfen des Filtrates, Digeriren des festen Rückstandes mit Aether, wodurch er in eine leichter lösliche und eine ziemlich schwer lösliche Substanz zerfällt.

Piccard hatte früher die erstere Substanz durch ziemlich beschwerliche Mittel von fettartigem und einem terpenthinartigen Harze gereinigt und den als rein anzunehmenden Farbstoff dargestellt. Es zeigte sich, dass dieser reine Farbstoff in Aether schwer löslich war, dass also die grössere Menge desselben in dem in Aether leichtlöslich gebliebenen Theile des alkoholischen Extractes geblieben sein werde und deshalb wurde dieser Theil weiter verarbeitet. Wurde derselbe mehrmal mit Aether ausgekocht, so hinterblieb ein zinnoberrother Körper, der bei 100° C. starr blieb. Der wiederholt mit heissem Aether behandelte Körper wurde in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt, der entstandene Lack von der tiefrothen Lösung durch Filtriren getrennt und ausgewaschen, letztere aufs Neue mit Bleizuckerlösung gemischt und ein zweiter Bleilack erzeugt.

Beide mit Weingeist gut gewaschene Lacke wurden in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Das Schwefelblei, auf das der Farbstoff niedergeschlagen war, wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht. Die rothen Lösungen wurden mit Wasser versetzt, der entstandene rothe Niederschlag auf dem Filter gesammelt bei 100° längere Zeit getrocknet und der Analyse unterworfen.

Dieselbe ergab im Mittel C 60,420 H 6,025 O 33,55

Der analysirte zinnoberrothe Körper blieb bei 145° C. ganz unverändert.

Er ist unkrystallinisch. Durch concentrirte Salpetersäure wird er zerstört und aus der Lösung fällt nach dem Auswaschen mit Wasser ein gelber flockiger Körper

nieder, der starken Moschusgeruch zeigt. Der Orleanfarbstoff verhält sich also in dieser Hinsicht dem Bernsteinöl ähnlich. Concentrirte Schwefelsäure zerstört den Farbstoff unter Kohlenabscheidung.

Heisser Weingeist ist das beste Lösungsmittel für denselben. Wasser löst fast gar nichts auf.

Wird der Name „Bixin" beibehalten, so haben wir in dieser Substanz einen rothen harzartigen Farbstoff. Diese sind bekanntlich nicht selten, Santalin, Drachenblut u. s. w. Die gefundene procentische Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C^{10} H^6 O^4$ ausdrücken. (*Mitth. aus d. chem.-techn. Labor. des Schweiz. Polytechn. von Prof. Dr. Bolley.*) *B.*

Die Soga-Zoga- oder Couarinde als Farbmaterial.

Diese Rinde kommt wahrscheinlich von *Rizophora Candle*, die auf Java weit verbreitet ist und dort als Färbematerial sehr stark verwendet wird. Ihr Farbstoff gehört wahrscheinlich in die Reihe der Gerbstoffsäuren, am nächsten ist er vielleicht der Kinogerbsäure verwandt.

Betreffs der Reindarstellung gelang es jedoch Bolley nicht, zu einem befriedigenden Resultate zu kommen, weshalb vollkommene Klarheit über die chemische Natur nicht zu erreichen war. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93. S. 361.*) *B.*

Ueber Kamala.

Die Stammpflanze ist *Rottlera tinctoria Roxburgh*, eine Euphorbiacee, ein bis gegen 20 Fuss hoher Baum, heimisch in Vorderindien von Birma bis zum Indus und von Ceylon bis in die heissen Thäler des Himalaya, aber auch in Südarabien, der Somaliküste, in Abyssinien, auf den Philippinen, in China und in Nordost-Australien.

Die dreiköpfige Frucht der Euphorbiaceen ist bei manchen Arten nicht nackt, sondern oft mit Stacheln, Sternhaaren oder leicht abwischbaren Drüschen besetzt, was namentlich auch bei den *Rottlera*-Arten der Fall ist. Die meisten tragen nur grünliche oder grüne flockige Sternhaare, bisweilen mit kleinen Wärzchen; bei *Rottlera tinctoria*, aber auch bei der in Ost-Java und auf Sumatra vorkommenden *Rottlera affinis Hasskarl*, sind die Stern-

Beziehung zwischen beiden Körpern macht Bolley aufmerksam. Zieht man nämlich das Aequivalent des letzteren von ersterem ab, $C^{44}H^{20}O^{14} - C^{32}H^{14}O^{12}$, so erhält man als den Rest $C^{12}H^{6}O^{2}$, d. i. Phenylalkohol. Und dass diese Substanz eine Rolle in der Atomengruppe habe, wird wahrscheinlich dadurch, dass das Hämotoxylin mit Salpetersäure nach O. L. Erdmann's Angaben Oxalsäure liefert, während aus Brasilin, wie Chevreul angiebt und durch die Versuche von Greiff und Bolley bestätigt wird, Pikrinsäure d. i. Trinitrophensäure entsteht. (*Schweiz. polyt. Ztschr. — Chem. Centrbl. 1865. 30.*) *B.*

Ueber Xylochlorinsäure.

Todtes und bereits in Verwesung begriffenes Holz zeigt oft im Innern eine eigenthümliche, manchmal sehr intensive grüne Färbung, welche durch eine Substanz erzeugt wird, die den Charakter einer Säure hat. Fordos nennt sie deshalb Xylochlorinsäure. Dieselbe gewinnt man auf folgende Weise: Das zerstückelte Holz wird wiederholt mit Chloroform ausgezogen und die grüne Lösung zur Entfernung von etwas Kalk mit angesäuertem Wasser geschüttelt, wodurch sie bläulich-grün, ja selbst grünlich-blau wird. Nach dem Abheben der Lösung vom sauren Wasser und Zusatz von reinem Wasser destillirt man das Chloroform ab, wobei der Farbstoff im rückständigen Wasser hinterbleibt. Man wäscht ihn alsdann auf einem Filter mit Alkohol, wodurch ihm eine sehr kleine Menge einer rothen Substanz entzogen wird, die hauptsächlich in dem ersten Auszuge des grünen Holzes mit Chloroform enthalten ist. Der Alkohol löst aber neben dieser rothen, auch etwas von der grünen Substanz. Zur Gewinnung der rothen Substanz überlässt man den alkoholischen Auszug der freiwilligen Verdunstung, behandelt den Rückstand mit Aether, wodurch ein wenig einer braunen Substanz gelöst wird und darauf mit 95-grädigem Alkohol, worin sich alle Substanz löst und nach dem Verdunsten des Alkohols rein zurückbleibt.

Der grüne Farbstoff ist fest, amorph, in Masse gesehen dunkelgrün, ins Bläuliche spielend, mit kupferrothem Reflex; in dünner Schicht halb durchsichtig, schön blaugrün mit röthlichem Reflex. Er ist unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, unlöslich oder kaum löslich in Alkohol; löslich in Chloroform und krystallini-

scher Essigsäure. Durch Mineralsäuren, selbst concentrirte, scheint er nicht verändert zu werden. Alkalien ertheilen demselben eine gelbgrüne Färbung und verbinden sich damit. Schüttelt man die Lösung in Chloroform mit ammoniakalischem Wasser, so wird derselben der Farbstoff entzogen, und es bildet sich eine in Wasser und Chloroform unlösliche gelblich-grüne Verbindung mit Ammoniak, aus der durch Säuren die grüne in Chloroform lösliche Substanz wieder abgeschieden werden kann. Setzt man der Lösung der grünen Substanz in Chloroform eine genügende Menge Chlorwasser zu, so wird sie in eine gelbe Materie umgewandelt, die sich in Chloroform löst und beim Schütteln dieser Lösung mit Ammoniak in einen rothen in Wasser und Chloroform unlöslichen Körper übergeführt wird.

Neben der grünen Substanz ist in dem Holze eine sehr geringe Menge einer rothen Substanz enthalten, die ziemlich veränderlich ist, sich nicht löst in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, aber löslich ist in Chloroform und Alkohol, und wie schon erwähnt, durch letzteren von der grünen Substanz getrennt werden kann.

Was den Ursprung der beiden Substanzen anlangt, so glaubt Fordos, dass die grüne Substanz, welche man in allen Theilen des Holzes gleichmässig vertheilt findet, durch eine eigenthümliche Umänderung der in den Säften des Holzes enthaltenen adstringirenden Substanzen entstehen, die bei beginnender Fäulniss eintritt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte entschieden die Abwesenheit von Insekten und Kryptogamen, und der erfolglose Versuch, die grüne Xylochlorinsäure ähnlich zu spalten, wie dies Fremy mit dem Chlorophyll gelungen ist, beweist ferner, dass die neue Säure auch mit diesem Farbstoff nicht identisch ist.

Die rothe Substanz hat viele Aehnlichkeit mit dem sogenannten Cyanin oder Paracarthamin, unterscheidet sich aber durch einige Eigenschaften von diesem. Fordos hält es nicht für unmöglich, dass die grüne und rothe Substanz denselben Ursprung haben. (*Compt. rend. T. 57. — Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 94. 8.*) *B.*

Anwendung der Dialyse zur Auffindung der Alkaloide und Bitterstoffe.

Nach L. Grandeau wurden 0,01 Grm. Digitalin in 100 C.C. Wasser gelöst und in den Dialyseur gebracht.

Nach 24 Stunden wurde die äussere Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und in der Analyse fand man genau 0,01 Grm. Digitalin mit allen charakteristischen Eigenschaften desselben. Die Flüssigkeit im Dialyseur wurde ebenfalls zur Trockne verdampft und hinterliess keinen Rückstand.

45 C.C. frischer normaler Harn wurde mit 2 C.C. einer Lösung, welche 0,5 Grm. Digitalin in 100 C.C. Wasser enthielt, versetzt. Nach 48 Stunden konnte man aus dem eingedunsteten Rückstande der äussern Flüssigkeit mittelst Alkohols die ganze Menge des zugesetzten Digitalins ausziehen, bis auf geringe Spuren, die sich im Dialyseur wiederfanden. Der Magen und die Eingeweide eines Hundes wurden einige Stunden nach dem Tode bei 25—30° 2 Stunden lang mit Wasser macerirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde in 4 Th. zu 250 C.C. getheilt. Zum ersten Theile fügte man 0,04 Grm. Digitalin, zum zweiten 0,02 Grm. Brucin, zum dritten 0,02 Grm. salzsaures Morphin; der 4te Theil erhielt keinen Zusatz. Jede Portion wurde besonders dialysirt. Nach 24 Stunden dampfte man die äusseren Flüssigkeiten zur Trockne, zog mit Alkohol aus und konnte so die angewandten Stoffe durch ihre betreffenden Reactionen nachweisen. Der trockene Rückstand von der äusseren Flüssigkeit des 4ten Versuches wurde eben so behandelt und auf die Gegenwart der genannten Substanzen geprüft, um dadurch gewiss zu sein, dass nicht etwa die thierischen Substanzen an sich schon ähnliche Reactionen gäben. Dies war nicht der Fall. (*Compt. rend. T. 58.*)

Lefort und Gaultier de Claubry beanspruchen die Priorität für die Anwendung der Dialyse für diesen speciellen Fall und Reveil hebt endlich hervor, dass er ebenfalls schon im October 1862 den Hauptinhalt der Mittheilungen von Grandeau und Lefort in den *Archives générales de Médecine* veröffentlicht habe. (*Compt rend. T. 58. p. 1156 u. 1157. 1864. — Chem. Centrbl. 1865.* 2

B.

Narceïn.

Obgleich die Darstellung des Narceïns keine Schwierigkeit bietet, so stimmen doch die Angaben verschiedener Chemiker über dieses Alkaloïd nicht besonders überein. O. Hesse theilt deshalb folgende Notizen über dasselbe mit:

Das auf verschiedene Weise erhaltene Narceïn kry-

stallisirt aus kochendem Wasser in langen weissen Prismen, welche beim Trocknen etwas Wasser zurückhalten, das sich erst bei 110° bis 115° C. vollständig entfernen lässt. Alsdann ist es nach der Formel $C^{46}H^{29}NO^{18}$ zusammengesetzt. Es schmilzt bei 145°,2 C. zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten amorph erstarrt. Stärker erhitzt färbt es sich immer dunkeler und entwickelt endlich ammoniakalische, stark nach Häringslake riechende Dämpfe. Hat man die Substanz nicht zu lange der Zersetzungstemperatur ausgesetzt, so giebt der braune Rückstand an Wasser eine Substanz in geringer Menge ab, welche mit Eisenchlorid eine sehr beständige blaue Färbung giebt. In Aether ist die färbende Materie unlöslich.

Das Alkaloïd löst sich sehr leicht in kochendem Wasser und Alkohol, so wie in heisser verdünnter Essigsäure, und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in dünnen Prismen, während ein geringer Theil gelöst bleibt. Bei 13° C. löst sich nämlich 1 Th. Narceïn in 1285 Theilen Wasser, 945 Th. 80procentigen Alkohol und etwa 800 Th. verdünnter Essigsäure. Das Verhalten des Narceïns zu Salpetersäure und Chlorwasserstoff hat Verfasser so gefunden, wie es von Anderson angegeben ist; dagegen bemerkte er, dass concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen durch die Substanz nicht grün, sondern schwarz (in dünnen Schichten violett) gefärbt wird.

Schwefelsaures Narceïn. Kleine Prismen, welche sich in Berührung mit kaltem Wasser zersetzen.

Pikrinsaures Narceïn. Oelige gelbe Masse, in kochendem Wasser löslich.

Gallgerbsaures Narceïn. Grauweisse Flocken, in kochendem Wasser etwas löslich.

Quecksilberchloridsalz. Weisse, concentrisch gruppirte kurze Prismen, etwas löslich in Salzsäure und kochendem Wasser.

Platinchloridsalz. Krystallinisch mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche bei 110° entweichen.

Goldchloridsalz. Gelber Niederschlag, in kochendem Wasser leicht löslich und sich beim Erkalten ölig daraus abscheidend. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 250—253.*) *G.*

Physiologische Wirkungen des Narceïns.

Das von Pelletier im Jahre 1832 entdeckte Narceïn liess bis jetzt eine unvollständige Forschung im

Um einen solchen Versuch auszuführen, digerirte Schwarzer 1 Grm. dieser Salze mit 20 C.C. Wasser bei 15 bis 17° C. durch $^1/_2$ Stunde, filtrirte die Flüssigkeit und versetzte eine kleine Menge derselben (etwa 1 C.C.) mit eben so viel frischbereitetem Chlorwasser, fügte 3 bis 4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Ferridcyankalium (von einer Concentration 1 Gewth. Salz in 12 Gewth. Wasser) hinzu und versetzte sie mit 1—2 Tropfen Aetzammoniakflüssigkeit. Es entstand: bei

Chininsulfat eine rothe Färbung, die beim Umschütteln sogleich verschwand um in eine klare grünlichgelbe Flüssigkeit überzugehen; bei

Betachininsulfat ein rothbrauner voluminöser Niederschlag, der beim Umschütteln nicht verschwand, sondern nach längerem Stehen eine immer dunklere Farbe annahm; bei

Chinin mit 10 Proc. und 5 Proc. Betachininsulfat entstand dieselbe Reaction wie bei Betachininsulfat allein, nur in geringerem Grade, und bei

Chinin mit 2 Proc. und 1 Proc. Betachininsulfat entstand eine durchsichtige intensiv-rothe Färbung die beim Umschütteln sich verdunkelte und nach einiger Zeit setzte sich ein rothbrauner Niederschlag ab.

Entsteht daher mit den obigen Reagentien in einer auf die angegebene Weise bereiteten Chininsulfatlösung sogleich oder nach einiger Zeit ein voluminöser, bleibender rother Niederschlag oder eine lange andauernde rothe Färbung, so zeigen diese die Anwesenheit des Betachinins an. Führt man diese Proben mit grösseren Mengen der wässerigen Lösung aus, so muss man selbstverständlich um so mehr von der Ferridcyankaliumlösung und dem Ammoniak zusetzen, weil bei zu wenig Ferridcyankalium ein grüner Niederschlag entsteht. Auch das Chlorwasser muss frisch bereitet sein, weil bei Benutzung eines sehr schwachen Chlorwassers in diesen Lösungen schon vor Zusatz von Ammoniak weisse Niederschläge entstehen, die die weitere Reaction beeinträchtigen.

Ein im Handel als B-Chinin (sulfat) vorkommendes Präparat hatte ein dem officinellen (schwefelsaurem) Chinin ähnliches Aussehen, einen sehr bitteren Geschmack, bei 16° C. eine Löslichkeit von $^1/_{88}$, färbte in einem Polarisationsapparat die Ebene links blau, rechts violett und lenkte sie nach Rechts ab. Mit Chlorwasser, Ferrocyankalium und Ammoniak gab es einen voluminösen

rothen, mit Chlorwasser und Ammoniak einen grünen Niederschlag. 7 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewichte zu 5 C.C. einer bei 15° C. gesättigten wässerigen Lösung gegeben, lösten den entstandenen Niederschlag nicht auf. Eben so blieb beim Versetzen von 1 C.C. dieser Lösung mit 12,5 C.C. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. von dem entstandenen Niederschlage ein Theil ungelöst, 1 C.C. der Lösung hingegen mit 15,6 C.C. Ammoniak von 0,96 versetzt, wurde ganz klar, aber schon nach kurzer Zeit schieden sich kleine körnige Krystalle ab, die selbst nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von H^3N nicht in Lösung gingen. Ein Gramm Betachinin wurde mit der 20fachen Menge Seignettesalzlösung von der bekannten Concentration durch einige Minuten digerirt und abfiltrirt; das Filtrat gab mit einigen Tropfen H^3N einen starken flockigen Niederschlag. Der im Filter gebliebene Chininrückstand mit Seignettsalzlösung einige Zeit gewaschen, wurde davon in kurzer Zeit ganz gelöst. Chlorbaryum gab in der wässerigen Lösung vom B-Chinin einen weissen, in HCl unlöslichen Niederschlag.

Dieses sogenannte B-Chinin war also das schwefelsaure Salz des Betachinins, welches Schwarzer mit Kerner Betachinidinsulfat nennt. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. IV. u. V. H. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 531—534.*)

H. Ludwig.

Chinolin.

Das Chinolin verbindet sich, wie H. Schiff beobachtet hat, direct mit vielen Metallsalzen und bildet damit grösstentheils leicht krystallisirbare Verbindungen, die als Metallchinolide zu bezeichnen sind, im Gegensatz zu den eigentlichen Chinolindoppelsalzen, in welche sie sich durch die Einwirkung von stärkeren Säuren umwandeln lassen.

Zinkchinolinchlorhydrat, $C^{18}H^7N, ZnCl$, scheidet sich als ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Chlorzinklösung mit Chinolin schüttelt. In Salzsäure löst sich die Verbindung leicht zu einem Doppelsalz auf, dem salzsauren Chinolinzinkchlorid, $C^{18}H^8NCl, ZnCl$.

Salpetersaures Mercurchinolinhydrat, $C^{18}H^7N, HgNO^6$, ist gleichfalls ein weisser krystallinischer Nieder-

schlag, der aus salpetersaurer Lösung in langen Nadeln krystallisirt.

Mercurchinolincyanhydrat, $C^{18}H^7N$, HgCy, durch directe Verbindung von Chinolin mit Cyanquecksilber erhalten, krystallisirt in farblosen langen Nadeln, welche sich am Lichte etwas röthen und in Wasser ziemlich löslich sind.

Mit Wismuthchlorid vereinigt sich das Chinolin erst bei höherer Temperatur; Salzsäure führt die Verbindung in ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $BiCl^3$. 3 $C^{18}H^8NCl$ über.

Eine krystallinische Verbindung von Antimonchlorid mit Chinolin entsteht bei Anwendung gleicher Aequivalente der beiden Körper. Das $C^{18}H^7N$, $SbCl^3$ ist leicht schmelzbar und erstarrt krystallinisch; wiederholt man indessen das Schmelzen und Erstarren einige Male, so verliert die Verbindung die Fähigkeit zu krystallisiren und erstarrt zu einer festen glasähnlichen Masse. Bei der Einwirkung von Salzsäure wird das Doppelsalz von der Formel $C^{18}H^8NCl$, $SbCl^3$ gebildet.

Arsenchlorid giebt mit Chinolin gleichfalls eine feste Verbindung, welche sich mit Salzsäure zu einem weissen krystallinischen Doppelsalze vereinigt.

Zinnchlorid erhitzt sich mit Chinolin und erzeugt eine weisse Krystallmasse, welche nach dem Schmelzen nicht mehr deutlich krystallinisch erstarrt und bei der Behandlung mit Salzsäure lange glänzende Nadeln eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung $C^{18}H^8NCl$, $SnCl^2$ + 2 HO liefert. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXI 112—117.*) *G.*

Aconitingehalt des nordamerikanischen und europäischen Aconitum Napellus.

Nach W. Procter wurden in 5000 Grm. einer im Frühling gegrabenen Wurzel von den in den vereinigten Staaten Nordamerikas wachsenden Aconitum ein Gehalt von 21 Grm. reinem Aconitin gefunden, während die europäische Wurzel 10 Grm. in gleicher Quantität enthält. (*N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 23. S. 37.*) *B.*

Coniingehalt der Blätter und Samen von Conium maculatum.

Nach C. Close enthalten:	Coniin
Amerikanische, noch nicht 1 Jahr alte Blätter	0,000
Amerikanische frische Blätter	0,040
Englische eingeführte Blätter	0,010
Frischer amerikanischer Samen	0,142
2 Jahr alter Samen	0,141
Deutscher Samen	0,120

Hiernach würde dem Samen die grössere Wirksamkeit zuzuschreiben sein, wenn das Coniin der wirksame Bestandtheil im Schierling ist. (*N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 23.*)

B.

Bromverbindungen des Nicotins.

Es existiren nach den von C. Huber angestellten Versuchen mehre Verbindungen des Broms mit Nicotin.

Lässt man eine ätherische Nicotinlösung langsam in eine ätherische Bromlösung einfliessen, so setzen sich unter starker Erhitzung der Flüssigkeit am Boden des Gefässes blutrothe Oeltropfen an, die mit Aether ausgewaschen und in starkem Weingeist aufgelöst prachtvoll morgenrothe, prismatische, stark glänzende Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kalis geben. Die Krystalle sind in kaltem Wasser und Aether nur wenig, leichter in Weingeist löslich. Beim Kochen mit Wasser oder Weingeist geben sie Brom aus und es bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück. Ihre chemische Zusammensetzung wird durch die Formel $C^{20}H^{12}Br^2N^2$, $HBr + Br^2$ ausgedrückt, so dass hiernach die Verbindung als gebromtes bromwasserstoffsaures Bromnicotin zu betrachten ist.

Uebergiesst man die rothen Krystalle mit Kalilauge, so werden dieselben augenblicklich matt, teigartig, weiss, und verschwinden vollständig beim raschen Zusammenreiben zu einer klaren, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Nach wenigen Augenblicken aber entsteht in dieser eine weisse, käsige Fällung, die ausgesüsst und in Wasser von 60 bis 70° gelöst seideglänzende weisse Nadeln giebt. Diese Krystalle besitzen weder Geruch noch Geschmack, reagiren vollkommen neutral und haben die Zusammensetzung $C^{20}H^{12}Br^2N^2$, sind demnach Bromnicotin.

Wenn man die farblose Flüssigkeit, die beim Erhitzen der rothen Krystalle mit Wasser oder Alkohol zurückbleibt, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum verdunstet, so besteht der restirende zähe, unkrystallisirbare Syrup aus basischem bromwasserstoffsauren Bromnicotin, $C^{20}H^{12}Br^2N^2$, HBr.

Das neutrale bromwasserstoffsaure Salz der Brombase, $C^{20}H^{12}Br^2N^2$, 2 HBr, wird dargestellt, wenn man eine weingeistige Lösung der rothen Krystalle mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nachdem der Schwefel abfiltrirt und der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen verjagt ist, scheidet die Flüssigkeit nach einiger Zeit kurze, farblose Nadeln des neutralen bromwasserstoffsauren Bromnicotins ab.

Sowohl die rothen Krystalle, wie das Bromnicotin, geben beim Kochen mit Kalilauge wieder reines Nicotin, das sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 257—277.*) *G.*

Jamaicin identisch mit Berberin.

O. Berg bemerkte in seiner Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 3. Auflage, bei Erörterung der chemischen Verhältnisse der gelben Wurmrinde, *Cortex Geoffroyae jamaicensis Berg* (*Cort. Geoffr. flavus Martiny*), dass er die Existenz der von Hüttenschmidt in dieser Rinde aufgefundenen Base, des Jamaicins, bezweifle, da er aus ganz zuverlässiger Quelle erfahren habe, dass die Arbeit von Hüttenschmidt nicht praktisch ausgeführt worden sei. Aus dem nämlichen Grunde glaubte Berg auch das in der braunen Wurmrinde enthaltene Surinamin in Frage stellen zu müssen.

Diesem Ausspruch von einer solchen Autorität glaubte J. Gastell unbedingt beipflichten zu müssen; derselbe gewann aber bald darauf die Ueberzeugung, dass die Quelle, aus welcher Berg schöpfte, durchaus nicht das Vertrauen verdiente, das ihr dieser geschätzte Gelehrte schenkte.

Berg hat nämlich ganz übersehen, dass Winkler im Jahre 1840 die Wurmrinde nochmals untersucht und die Angaben Hüttenschmidt's fast ihrem ganzen Umfange nach bestätigt hat. Es kann demnach die Existenz des Jamaicins wie des Surinamins nicht mehr bestritten werden.

Zur weiteren Rechtfertigung Hüttenschmidt's fühlte sich Gastell veranlasst, eine kleine Quantität von demselben hinterlassenes Jamaicin und Jamaicinsalz den weiteren Studien zu unterwerfen. Die Eigenschaften des Jamaicins, sein Verhalten gegen Reagentien, die Bildung schwerlöslicher Salze mit Schwefelsäure und Salpetersäure, so wie eines Substitutionsproductes durch Jod weisen mit grosser Klarheit nach Gastell auf eine Identität des Jamaicins mit Berberin hin.

Aus der Untersuchung von Gastell geht mit Gewissheit hervor, dass das in der gelben Wurmrinde enthaltene Alkaloid nichts Anderes ist als Berberin und es wird von nun an der von Hüttenschmidt gewählte Name Jamaicin wegfallen müssen. (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1865. 15.*) *G.*

Ein flüchtiges Alkaloid der Arnica

existirt nach O. Hesse nicht. Nach Peretti sollte die *Arnica montana* bei der Destillation mit Wasser und Kalihydrat ein alkalisches Destillat liefern, das ein eigenthümliches Alkaloid enthalte. Die alkalische Reaction des Destillates wird zwar von O. Hesse bestätigt, allein auf nichts anderes, als auf ein Gemenge von Ammoniak und Spuren von Trimethylamin zurückgeführt. (*Annalen d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 254.*) *G.*

Characea contraria A. Br.

Eine für Böhmen neue Characee, eine äusserst zarte, nur 1—2 Zoll hohe, stark verkrustete, in ihren vegetativen Theilen zwar kümmerliche, jedoch reichlich fruchtende Form von *Characea contraria A. Br.*, wurde im Herbste v. J. von Herrn Hauptmann Hippeli in einem Abzugsgraben auf der Wiese des Paterhofen bei Weisswasser aufgefunden. Diese neue Art ist um so beachtenswerther, als dieselbe eine in Europa bisher nicht nachgewiesene Form der *var. Behriana A. B.* (*Characea Behriana F. Müller herb.*) darstellt. Dieselbe bildet am Fundorte moosähnliche Rasen. (*Flora 1865. No. 6.*) *Hg.*

IV. Literatur und Kritik.

Histoire naturelle et médicale des nouveaux médicaments introduits dans la thérapeutique depuis 1830 jusqu'à nos jours; par Victor Guibert, Docteur en sciences naturelles, Docteur en médecine, en chirurgie et accouchements, Professeur de mathématiques supérieures et de physique au Collége communal de Louvain etc Ouvrage couronné (Médaille d'or) par la Société des Sciences médicales et naturelles de Bruxelles. Deuxième édition, revue et augmentée. Bruxelles, librairie médicale de H. Manceaux. 1865. XXI und 681 Seiten in Octav.

Zusammenstellungen der in bestimmten Epochen in den Arzneischatz eingeführten Medicamente gehören in der pharmakologischen Literatur nicht zu den Seltenheiten. Sie sind nicht allein von historischem Interesse für Aerzte und Pharmaceuten, insofern sie uns einen Einblick gewähren in die therapeutischen Anschauungen desjenigen Zeitraumes, welchen sie umfassen; sie sind besonders wichtig für den Praktiker, insoweit sie wie gewöhnlich die in neuerer Zeit eingeführten Arzneimittel behandeln, welche in den gewöhnlichen Handbüchern der Pharmakologie insgemein mit einer gewaltigen Wust obsoleter und unbrauchbarer Droguen umgeben sind. Es ist zwar auch nicht alles Neue gut und nicht alles in Vergessenheit Gerathene unbedeutend, aber der praktische Arzt schwimmt mit dem Strome der Zeit und wenn er und in Folge davon auch der Apotheker in früheren Jahrhunderten sich mit Vorliebe den kostbaren Specereien des Morgenlandes und der neuen Welt zuwendete, so ist es in den letzten drei Decennien besonders die Arbeit der Chemiker, welche ihn anlockt. Reine Pflanzenstoffe will er haben, Alkaloide, Glykoside und wie sie alle heissen mögen: ferner die Producte der trocknen Destillation und anderer chemischer Processe, die der Pharmakologie sogar zu einer ganz neuen Classe von Medicamenten, zu derjenigen der Anaesthetica verhalfen, und diese sogenannten chemischen Artefacte sind es denn auch vorzugsweise, welche das vorliegende Werk Guibert's in reichlichster Auswahl darbietet.

Für das Jahr 1858 stellte die *Société des Sciences médicales et naturelles de Bruxelles* folgende Preisfrage: „Quels sont les médicaments nouveaux dont s'est enrichie depuis ces vingt-cinq dernières années la matière médicale? Discuter leur valeur thérapeutique, en s'appuyant autant que possible sur des faits cliniques Tracer l'histoire et donner une étude complète de chacun d'eux."

Die Preisrichter (Leroy, van den Corput, Crocq, Henriette und Rieken) ertheilten der Arbeit von Guibert auf

Grund eines vortrefflichen Berichtes von Rieken am 1. August 1859 den Preis. Dieselbe erschien im Jahre 1860, nicht unwesentlich bereichert durch die von Rieken in seinem Berichte gegebenen Notizen und durch das von 1858—1860 durch den Autor selbst zusammengetragene Material über neue Entdeckungen im Gebiete der *Materia medica*. Dass Guibert's Schrift des Preises wirklich würdig war, beweist das rasche Vergriffensein der ersten Auflage; die Vorrede der zweiten, jetzt vorliegenden ist datirt vom 5. December 1864. Das frühe Erscheinen derselben ist um so auffallender, als inzwischen durch Herrn Dr. Richard Hagen die erste Auflage in einer so trefflichen Bearbeitung dem deutschen Publicum zugängig gemacht wurde, dass wir diese Arbeit bei weitem über das Original stellen müssen. (Die seit 1830 in die Therapie eingeführten Arzneistoffe und deren Bereitungsweisen. Leipzig 1863.) Wir können selbst der Hagen'schen Bearbeitung der ersten Auflage den Ruhm nicht streitig machen, dass sie an Reichhaltigkeit und sachlicher Verarbeitung des Inhalts auch der zweiten Auflage von Guibert in vielen Puncten überlegen ist. Es konnten zwar von Hagen die auf das Jahr 1864 und einen Theil von 1863 bezüglichen pharmakologischen Arbeiten selbstverständlich nicht verwerthet werden und hierin hat die zweite Auflage von Guibert unstreitig einen Vorzug. Aber davon abgesehen ist der Inhalt eben so reichhaltig und die einzelnen Abschnitte mit grösserer Sorgfalt und Ausführlichkeit gearbeitet, so dass die Seitenzahl um fast 200 grösser ist als bei Guibert, wobei wir noch berücksichtigen müssen, dass die Fassung weit knapper und präciser als bei dem französischen Autor ist. Es trifft dies sowohl den pharmakognostischen und chemischen, als den pharmakodynamischen Theil der einzelnen Abschnitte. Wir bedauern, dass Guibert das auf Grundlage der ersten Auflage seiner Preisschrift gearbeitete Buch Hagen's nicht für die zweite Auflage verwerthete, er würde dadurch manche werthvolle Ergänzungen, namentlich in Bezug auf deutsche Publicationen, acquirirt haben und zur Kenntniss mancher Irrthümer gelangt sein. Nehmen wir z. B. einen Stoff heraus, der vorzugsweise gründlich in pharmakodynamischer und therapeutischer Hinsicht erforscht ist, das Coniin. Hier hat Guibert in Ansehung der Entdeckung desselben die Angabe, es sei von Gieseke und Brandes zuerst im Jahre 1826 dargestellt, während Brandes gar nichts damit zu thun hat und das Jahr der Entdeckung 1827 ist; Hagen giebt den richtigen Entdecker an. Bei Letzterem ist das Verhältniss des Coniins zu Methylconiin nach von Planta und Kekulé ausführlich erörtert, wobei nur der Irrthum begangen wird, zu behaupten, es fehle bis jetzt eine physiologisch-toxikologische Prüfung des Methylconiins, während eine solche schon von Ihmsen (*Disquisitiones physiologo-toxicologicae de Coniino etc. Diss. Petropoli 1857*) vorliegt; auch das Conhydrin von Wertheim wird bei Hagen besprochen. In der neuen Auflage von Guibert ist von den genannten Stoffen viel weniger ausführlich die Rede.

Die physiologische Wirkung des Coniins behandelt Hagen auf fast eben so viel Seiten, wie Guibert ihr Zeilen widmete; Letzterer kennt ausser den alten Angaben von Christison nichts Ausländisches über die physiologische Wirkung des Alkaloids, während Hagen alle bis zum Jahre 1863 erschienenen Arbeiten, sowohl die von Leonides von Praag in seiner toxikologischen Studie über das Coniin (Reil's Journ. Bd. 1. Heft 1, S. 1) zusam-

Zu den 19 in der ersten Auflage enthaltenen *Narcoticis* hat Guibert 3 Stoffe: *Bignonia catalpa*, Curare und die Calabarbohne, welche wir bei Hagen, und zwar die letzteren sehr ungern, vermissen, hinzugefügt; das *Oleum aethereum Aesculi Hippocastani* ist kein genügender Ersatz dafür.

Anaesthetica hat Guibert in der letzten Auflage 28, darunter ein neues; bei Hagen treffen wir noch *Chloruretum amylicum* und *Spiritus pyroxilicus* an.

Sehr überlegen ist Hagen in Bezug auf *Anthelmintica*; hier hat Guibert den 6 in der ersten Auflage abgehandelten 2 hinzugefügt, von welchen das *Kali picronitricum* bei Hagen sich nicht findet, dafür aber hat die deutsche Bearbeitung noch als besondere Artikel: *Hydrargyrum santonicum oxydulatum*, *Cornus Pannae*, *Semina Crescentiae Cujete*, *Semina cucurbitae*, *Nux Arecae catech.*, *Capsulae Schebti* und eine grosse Reihe neu eingeführter abyssinischer Bandwurmmittel.

In der letzten Classe sind die *Vesicantia* und *Caustica* zusammengefasst; bei Guibert beträgt ihre Zahl in der ersten Auflage 13, in der zweiten 15; bei Hagen vermissen wir *Cortex Passerinae Tartonrairae* und die Raupe von *Bombyx processionnea*, bei Guibert die durch Hagen hinzugefügten *Chloruretum Bromii* und *Acidum nitricum solidefactum*.

Die vorstehende Uebersicht beweist, dass wenn auch in der deutschen Bearbeitung einzelne und zwar nicht unwichtige Stoffe fehlen, welche Guibert in die zweite Auflage recipirt hat, doch in letzterer fast eben so viele von Hagen seinem Buche einverleibte Medicamente unberücksichtigt geblieben sind. In Bezug auf die erste Auflage ergiebt sich bei Guibert ein Zuwachs von etwa 50 neuen Artikeln, unter denen einzelne, z. B. die Coca, Calabarbohne, Carbolsäure, von grösserem Interesse sind. Ein weiterer Zuwachs von mehr als 50 Mitteln würde sich durch die von Hagen berücksichtigten, von Guibert jedoch in die zweite Auflage nicht aufgenommenen, so wie derjenigen neueren Medicamente, welche von beiden Schriftstellern übersehen sind, leicht herstellen lassen. In Bezug auf die von beiden Autoren nicht berücksichtigten Arzneimittel neueren Datums würden besonders die beträchtlichen Bereicherungen, welche von Nordamerika aus der Arzneischatz in den letzten Jahren erfahren hat, ein bedeutendes Contingent liefern. Ohne auf diese näher einzugehen, bemerken wir nur, dass die grossen amerikanischen Handbücher der *Materia medica* von Wood (*A treatise on therapeutics and pharmacology or Materia medica by George R. Wood. Philadelphia 1856*) und Stillé (*Therapeutics and Materia medica. A systematic treatise on the action and uses of medicinal agents, including their description and history. By Alfred Stillé. Second edition, revised and enlarged. Philadelphia 1864.*) besonders zur Vervollständigung der betreffenden Arbeiten benutzt werden können; auch hat W. Reil in seiner eben erwähnten „*Materia medica* der reinen Pflanzenstoffe" nach den 1855 in Newyork erschienenen *positive medical agents* eine Reihe amerikanischer reiner Pflanzenstoffe mitgetheilt, und von demselben Autor findet sich nach Wood eine Zusammenstellung der weniger bekannten amerikanischen Medicamente im Journal für Pharmakodynamik, Bd. 2. Heft 2. pag. 262. Guibert hat zwar manche aus Nordamerika zu uns gekommene Droguen in die zweite Auflage aufgenommen, z. B. *Podophyllum*, *Caulophyllum* und das indianische Pockenmittel *Saracenia*; es fehlt aber noch eine viel

grössere Anzahl, wie denn z. B. allein bei der Classe der *Adstringentia Rubus villosus* und *trivialis*, *Geranium maculatum*, *Geum rivale*, *Heuchera americana*, *Statice caroliniana* und *Diospyros virginiana* einzuschalten sein würden. Eine weitere Ausbeute, jedoch von geringerem Umfange, liefert die neue britische Pharmakopöe, aus welcher z. B. aus der Classe der Adstringentien die Früchte von *Aeglae adarmelos* (*Fructus belae*) hinzuzufügen sind. Ausserdem haben aber auch sowohl Guibert als Hagen einige in deutschen und französischen periodischen Schriften empfohlene neue Medicamente übersehen, von welchen wir nur aus den letzten Jahren auf einzelne aufmerksam machen wollen. Das wichtigste von allen dürfte das Narceïn sein, das nach der Empfehlung von Claude Bernard sich vielen Klinikern als bestes hypnotisch wirkendes Alkaloid des Opiums bewährt hat. Diesem zunächst stellen sich die Sulfite und Hyposulfite der Alkalien als Grundlage der antifermentativen Methode von Polli, welche besonders in Italien, Frankreich und England Anhänger fand, und die von Bernatzik physiologisch und therapeutisch geprüften Bestandtheile der Cubeben. Hieran reihen sich als nicht unwichtiges Vesicans das Cardol, als blutstillendes Mittel die von Piazza empfohlene Verbindung von Eisensesquichlorid und Kochsalz, das Nitroglycerin, die von Rodolfi gerühmte *Calcaria muriatica*, die von Derblich aus der dalmatinischen Volksmedicin in den Arzneischatz eingeführten Blätter des Olivenbaumes, die als besonders wirksames Antasthmaticum von M'Veach empfohlenen *Herbae Daturae Tatulae*, die *Laminaria digitata Lamour.*, von Sloan bei Strictureu u. s. w. angewendet, die *Radix Corniolae* (Nurtuak) als Ersatzmittel des Salep, das Arsentannat nach Gastinel's Empfehlung und das arsenigsaure Antimonoxyd nach Papillaud, die nesselnden Medusen nach Hunnius, die *Laix médicamenteux* von Bouyer, das Amylnitrit, ein eigenthümliches Anaestheticum nach Richardson, verschiedene Bromverbindungen, wie Bromlithium und Bromcadmium, von englischen Aerzten nach Ait des Bromkaliums gegen Epilepsie und andere Neurosen verwendet, die *Paludina vivipara*, jetzt in Frankreich für Tuberculöse als Ersatz der gewöhnlichen Weinbergsschnecke besonders gemästet, übrigens wie viele andere Präparate der neueren französischen Pharmaceutik nichts als eine Spielerei.

Da ein genaues Eingehen auf die einzelnen Capitel des Guibert'schen Werkes uns zu weit führen würde, so heben wir nur einige Auslassungen hervor, welche uns von grösserem Interesse scheinen, insofern sie sich auch auf die deutsche Bearbeitung beziehen. So ist beim *Zincum tannicum* der Hauptempfehler dieses Mittels gegen Blenorrhoe, Dr. Th. Piderit in Valparaiso (vergl. Deutsche Klinik, 1855, No. 14.) unerwähnt gelassen. Derselbe Autor hat auch das *Plumbum tannicum* gegen Dysenterie empfohlen, was sowohl Hagen als Guibert übersehen haben.

Die *Paullinia* (Guarana) würde nach unserer Ansicht, wenn sie schon ursprünglich auch als adstringirendes Mittel empfohlen und angewendet ist, doch wegen des ihre Hauptwirkung begründenden Gehalts an Coffeïn zu diesem letzteren Stoffe besser zu stellen sein.

Bei *Ferrum aceticum* ist die Arbeit von Filippo Lussana (*Gaz. med. Lomb. 1863 u. 1864*) unerwähnt geblieben; bei den Mangansalzen fehlt die äussere Anwendung gegen Drüsengeschwülste nach Hoppe.

Die *Folia juglandis* sind mit Unrecht als neu eingeführtes Arz-

neimittel aufgenommen worden, indem sie schon im vorigen Jahrhunderte neben den Wallnussschalen in Gebrauch gezogen wurden; vergl. *Gottl. Frid. Spindler, praes. Büchner, de nuce Juglande ejusq. usu medica. Erf. 1743.* Erwähnt hätte auch noch werden sollen die Dissertation von *Guil. Nic. Koopman, de virtute medica foliorum Juglandis regiae in Scrophulosi. Trajecti ad Rhen. 1845.*

Bei der Malamborinde ist unberücksichtigt geblieben die hauptsächlichste Arbeit von Prof. Bacchetti in Pisa: *Sulla Scorza di Malambo. Firenze 1858.* Der von Guibert eingeschaltete Artikel über die Coca ist unseres Erachtens etwas dürftig ausgefallen, obschon wir nicht die übertriebenen Hoffnungen einzelner Autoren über den Nutzen theilen, welchen die Einführung dieses südamerikanischen narkotischen Genussmittels in den Arzneischatz bieten kann. Der interessante Aufsatz von E. v. Bibra (Reil's Journ. Bd. I. H. 4. p. 443), die Preisschrift von Montegazza, die Angaben von Schroff über Coca und Cocaïn, endlich die Studien von Fronmüller über Cocaïn (Prager Vierteljahrsschrift, 1863. Heft III. p. 109) scheinen an Guibert spurlos vorüber gegangen zu sein. Die neueren chemischen Arbeiten über die Zusammensetzung des Cocaïns von Lossen sind ebenfalls unerwähnt geblieben. Bei dem Amylalkohol, welchen Guibert als neues Capitel unter die Stimulantien aufgenommen hat, finden sich leider nur Angaben über die Wirkung bei Phthisis nach amerikanischen Quellen; die wichtige Anwendung, welche Magnus Huss, der bekannte Monograph des Alkoholismus, gegen das Zittern der Säufer von dem *Fermentoleum solani* gemacht hat, wird mit keiner Silbe gedacht, und gerade wegen dieser hätte das Mittel Aufnahme finden müssen. Ebenso scheinen die physiologischen Arbeiten über den Amylalkohol Guibert entgangen zu sein. Die ersten Experimente mit diesem Stoffe sind nicht an der von ihm angegebenen Stelle veröffentlicht, sondern rühren von Deutschen her; diesen von Mitscherlich und Fürst angestellten Versuchen schliesst sich aus neuerer Zeit eine sehr sorgfältige französische Arbeit an, die im Jahre 1863 in Strassburg erschienene These von P. A. Cros: *Action de l'alcool amylique sur l'organisme.*

Narcissus pseudonarcissus ist mit Unrecht zu den neuen Medicamenten gezählt, was um so auffallender ist, da im Texte selbst die aus dem Anfange dieses Jahrhunderts datirenden Arbeiten von Loiseleur und Lejeune citirt sind. Beim Anilin ist die Broschüre von Sonnenkalb über Anilin und Anilinfarben unbenutzt geblieben; ausserdem hätten in Bezug auf die toxischen Eigenschaften Knaggs, Letheby, Daendlicker und Charvet Berücksichtigung verdient.

In Bezug auf das Solanin haben Guibert und Hagen die interessante Arbeit von Zwenger und Kind, welche diesen Stoff gewissermassen als einen Uebergang von den Glykosiden zu den Alkaloiden erscheinen lässt, unberücksichtigt gelassen; in der neuen Auflage von Guibert fehlen auch die Angaben, welche Julius Clarus schon im Jahre 1857 über die physiologische Wirkung des Solanins und der Dulcamara gemacht hat. Hinsichtlich des Aconitins vermissen wir bei Guibert sowohl die Versuche Schroff's mit dem *Aconitine pure* von Morson, als die im Jahre 1864 veröffentlichten physiologischen und therapeutischen Experimente von Hottot und Gubler mit einem von dem Ersteren nach einer neuen Methode dargestellten Aconitin, das selbst das Morson'sche noch bedeutend an Giftigkeit übertrifft; überhaupt sind die Wir-

kungsdifferenzen des deutschen und englischen Aconitins nicht in genügender Weise dargelegt. Der neu hinzugefügte Artikel über Curare ist ziemlich mangelhaft ausgefallen. Die verschiedenen Arten des amerikanischen Pfeilgiftes, die bezüglich ihrer Abstammung und der Stärke ihrer toxischen Wirkungen wesentlich von einander abweichen, scheinen Guibert unbekannt geblieben zu sein. Die Arbeiten von Heintz über das Curarin und selbstverständlich auch die allerneueste von Preyer und Claude Bernard sind nicht erwähnt. Die über die Behandlung des Tetanus mit Curare angeführten Thatsachen sind keineswegs erschöpfend; einen viel genaueren Catalog der hierher gehörigen Fälle haben 1863 Moroni und F. dell' Acque in ihrer grösseren Arbeit über amerikanisches Pfeilgift (*Annal. univers. di medicina, Oct. — Dec.*) geliefert, in welcher mit statistischen Gründen der Werth des Mittels für die Behandlung des Tetanus dargelegt wird. Auch bei der Calabarbohne hat Guibert einzelne Aufsätze, wie z. B. von Bacchetti und Regnoli, unberücksichtigt gelassen.

Wir erwähnen noch als eine sehr wesentliche Vervollständigung der zweiten Auflage des Guibert'schen Handbuches ein reichliches alphabetisches Sachregister, welches übrigens auch in entsprechender Weise schon von Hagen der deutschen Bearbeitung hinzugefügt ist.

Beide Bücher, sowohl das Guibert'sche als das Hagen'sche, behandeln übrigens die pharmakognostischen und chemischen Verhältnisse der neuen Droguen in einer Weise, dass sie für den Pharmaceuten in hohem Grade brauchbar sind und dass er Vieles in ihnen findet, was in den neueren Handbüchern der Pharmakognosie und pharmaceutischen Chemie noch nicht Aufnahme gefunden hat. Aus diesem Umstande rechtfertigt sich gewiss die Besprechung des Buches in diesen Blättern, da Guibert's Arbeit ebensowohl für den Pharmaceuten wie für den Arzt berechnet ist.

Theod. Husemann.

Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens. Herausgegeben von Dr. Andrä, Secretair des Vereins. 22. Jahrgang, dritte Folge. 2. Jahrg. Erste Hälfte. 1865. Bonn, in Commission bei Max Cohen & Sohn. Zusammenstellung des Inhalts nebst einigen Bemerkungen.

Correspondenzblatt No. I. pag. 1—40 findet sich das Verzeichniss der Mitglieder; dann folgen Beiträge zur Histologie der Pflanzen von L. Dippel in Idar, nebst 1 Tafel Abbildungen: die milchführenden Zellen der Hollunderarten. Fig. 1 u. 2: Quer- und Längsdurchschnitt des jüngsten Internodiums von *Sambucus nigra* im Herbste. Fig. 3—4: die gleichen Durchschnitte aus dem Marke desselben Internodiums. Fig. 5: Querdurchschnitt einer weiteren Zelle aus dem Marke. Fig. 6: eine ältere Bastzelle mit erhärtetem, schwärzlich gefärbten, an der Wand haftenden Inhalte. Fig. 7—8: Querschnitt aus der Rinde eines älteren Zweiges. Fig. 9: Partie eines tangentialen Längsschnittes durch die Rinde eines älteren Zweiges. Fig. 10—14: verschiedene Formen der Bastzellen aus

Sechster Abschnitt; pag. 262. Hier finden sich noch einige wissenschaftlich anziehende Vegetationsbilder aus der Eifel: 1. aus der Schnee-Eifel; 2. von Gerolstein; 3. Plateau von Kempenich; 4. die Roxberger Haide.

Siebenter Abschnitt; enthält von pag. 280—291 zum Schluss ein Verzeichniss der Eifeler Pflanzennamen, wie sie in dem dortigen Volksmunde gebräuchlich sind.

In der zweiten Hälfte der Verhandlungen des Jahrgangs 18[illegible] pag. 193, beschreibt Herr Dr. Müller in Lippstadt ein neues Laubmoos Westphalens vom Ziegenberge bei Höxter.

Dieses neue *Trichostomum* entdeckte im Sommer 1864 der für die Pflanzenkunde Westphalens rühmlichst bekannte Herr Superintendent Beckhaus. Nachdem die Ansichten über die Stellung im Systeme und die muthmassliche Abstammung erörtert, wird das Moos folgendermassen charakterisirt:

Trichostomum pallidisetum H. Müller. Monoicum. Dense caespitosum, cespides 2—8 mm. alti, laete virides. Planta gracilis, magnitudine et habitu illi Trichost. crispuli proxima. Folia inferiora dissita, minuta, cauli adpressa, comalia patentia et erecta patentia lineali lanceolata et linealia, margine apicem versus plus minusve curvo, rarius recto, costa in mucronem excedente; perichaetialia late ovato lanceolata, erecta, laxe vaginantia. Flores masculi gemmiformes in foliorum axillis reconditi, foliis involucratibus ovato acuminatis costatis. Capsula in pedicello erecto pallide straminea, sicco dextrorsum torto erecta, ovali oblonga et subcylindrica. Annulus simplex. Operculum longe et oblique rostratum. Peristomii dentes inaequales. Habitatio in rupibus calcarearum fissuris. Fructus maturitas Junio et Julio.

Bericht über die 22ste Generalversammlung des Vereins Aachen 1865, in der zweiten Hälfte der Verhandlung.

Correspondenzblatt No. 2. pag. 41. Nachdem die geschäftlichen und dahin gehörenden Gegenstände abgemacht waren, ertheilte (p. 45—55) Herr Ignatz Beissel die wissenschaftlichen Mittheilungen mit einem sehr anziehenden Vortrage über die Organismen der warmen Quellen in Aachen und Burtscheid. Diesen organischen Stoff, welcher sich in den meisten Schwefelthermen vorfindet, nannte man wegen seiner Aehnlichkeit mit Eiweiss *Glairine* oder *Baregine*. Als sich nun später bei genaueren Untersuchungen die schon lange bestehende Vermuthung bestätigte, dass diese Schleimmassen wesentlich durch Zersetzung der im Wachsthum behinderten Organismen sich gebildet, wohl niemals aber ohne deren Vermittelung aus dem Thermalwasser abgeschieden werden konnte, begann der Redner die in den Thermen von Aachen und Burtscheid vorkommende Glairine zu untersuchen, sie mit denen in den Schwefelthermen vorkommenden Pflanzengebilden zu vergleichen und ist hierbei bis jetzt immer zu den von andern Forschern ausgesprochenen bekannten Resultaten gekommen. Der Redner glaubt, es dürfte den Anwesenden nicht ohne Interesse sein, die frisch gesammelten Organismen der Aachener und Burtscheider Thermalquellen, von denen er nicht zweifelt, dass sie zur Bildung des genannten Stoffes die Veranlassung geben, in ihren Formen in grosser Menge lebend zu sehen: er zeige dieselben vor, um diese mit den von ihm angefertigten Zeichnungen zu vergleichen, besonders für diejenigen Herren, welche meist nur in getrocknetem Zustande zu untersuchen Gelegenheit hätten. Zum eigentlichen Zweck des Vortrages übergehend, legte Herr Beissel

der Versammlung mit einleitenden Worten zuerst die Zeichnungen von 7 verschiedenen Diatomeen-Arten vor, welche sich sowohl an den Pflanzen der letzten Burtscheider Quellen, wie auch zeitweise in den seichten Lachen fanden, welche sich bei dem Bau des Kaiserbades bildeten.

Nachdem der Redner die einzelnen Quellen angegeben, beschreibt derselbe die darin vorkommenden Algenarten. 1. *Protococcus thermalis Kütz.* Sp. Alg. Tab. ph. V. 2. *Palmella flava Lenormand Kütz.* Sp. Alg. Tab. ph. T. 11. F. V. 3. *Phormidium membranaceum Kütz.* Sp. Alg. p. 253. Tab. ph. T. 46. F. II. 4. *Symphyotrix fragilis Kütz.* Sp. Alg. p. 260. Tab. ph. I. T. 51. F. III. 5. *Leibleinia Juliana Kütz.* Sp. Alg. p. 276. Tab. ph. I. T. 32. F. IV.; und als letzte Pflanze legte der Redner eine *Ulothrix*-Art vor, welche nur an Stellen gefunden wird, wo Licht und Luft unbehindert einwirken können. Der Vortragende schliesst mit der Bemerkung, dass dieses die bis jetzt aufgefundenen organischen Gebilde der Thermen von Aachen und Burtscheid seien; ist aber doch der Ansicht, dass es fortgesetzten Untersuchungen gelingen würde, noch mehrere Formen aufzufinden, welche die Entwickelungsgeschichte dieser merkwürdigen Gebilde immer mehr aufdecken würde u. s. w.

Pag. 55. Herr Dr. Wirtgen legte der Versammlung Formen und Varietäten von *Helianthemum Chamaecistus apenninum* (*polifolium Koch*), von *Alsine media L.*, so wie auch von *Digitalis* in verschiedenen Formen und Hybriden vor und besprach ihr Vorkommen und ihre Merkmale. Zum Schluss wendete sich der Vortragende mit einigen Worten an die Lehre über die Darwin'sche Transmutation, für die er in seinen Erfahrungen, die auf 45 Jahre zurückgehen, keine Belege finden kann. Er hat zahlreiche hybride Pflanzen sich entwickeln und wieder verschwinden sehen; er hat eigentliche Hybride nie fruchtbar gefunden; er hat viele Arten in zahlreichen Formen sich auflösen sehen, die bis an die äussersten Grenzen der specifischen Unterscheidung gingen; dass aber eine Species sich in eine andere umgewandelt hätte, oder auch nur eine Andeutung dazu, davon sei ihm nie und nirgends Ueberzeugung geworden u. s. w.

Pag. 56. Herr Dr. Debey hielt einen eingehenden Vortrag über die Altersbestimmung des Aachener Sandes und übergab dann schliesslich noch ein von Hrn. Reg.-Rath Stiehler verfasstes Manuscript mit dem Titel: „Ursprung der Tertiärflora Europas", mit dem Wunsche, dieses in den Verhandlungen des Vereins zu veröffentlichen.

Pag. 58. Herr Dr. Marquart in Bonn spricht über Nitroglycerin, dessen Darstellung und dessen Wirkung beim Sprengen im Vergleich gegen Schiesspulver. Nach dem Redner besteht die Darstellung im Allgemeinen in dem Behandeln von syrupdickem Glycerin (Glyceryloxydhydrat = $C^6H^5O^3,3HO$) mit einem Gemisch von 1 Th. *Acid. sulfuric. concentr.* und 1 Th. *Acid. nitric. concentr.* und wird in den neuesten Lehrbüchern der Chemie als salpetersaures Glyceryloxyd = $C^6H^5O^3,3NO^5$ beschrieben. Wenn man die explodirende Wirkung des Nitroglycerins mit der des Schiesspulvers theoretisch vergleicht, so ergiebt sich, dass das Volumen 13mal so viel und dem Gewichte nach 8mal so viel Kraft besitzt, als das Schiesspulver. Derselbe Redner kommt nun nochmals auf das in einer früheren Versammlung besprochene Magnesium-Metall als Beleuchtungsmaterial zurück und zeigte eine Magnesium-Lampe

Pag. 77. Med.-Rath Dr. Mohr: neue Ansichten über die Entstehung der Kalkgebirge aus dem Meerwasser. Nach dem Redner enthält das Meerwasser $3^1/_2$ Proc. feste Salze und in diesen finden sich 4,617 Proc. schwefelsaurer Kalk, den wir hier im wasserleeren Zustande Gyps nennen wollen. Multiciplirt man nun nach seiner Ansicht beide Verhältnisse mit einander, so findet man, dass das Meerwasser in 1000 Gewichtstheilen $1^2/_3$ Theile Gyps enthält. Bei der sehr mässigen Annahme von 2000 Meter mittlerer Meerestiefe berechnet sich aus obigem Gypsgehalt eine Menge von 1676 Billionen Kilogrammen und bei dem specifischen Gewichte des Gypses von 2,9 eine Masse von 578 Billionen Cubikmeter. Diese Menge entspricht einem Würfel von 11 Meilen Kante oder 1331 Cubikmeilen Inhalt und diese würden 1051 Meilen Kalkgebirge geben können etc. Um seine Ansicht noch weiter zu begründen, geht der Redner auf die Umbildungen der noch in dem Meerwasser enthaltenen Bestandtheile und Stoffe über und berücksichtigt dabei besonders das Pflanzen- und Thierleben etc.

Pag. 88. Med.-Rath Dr. Mohr sprach über den Kreislauf der phosphorsauren Verbindungen auf der Erde mit Fortsetzung p. 96.

Pag. 96. Ueber das Vorkommen des Jods im Phosphorit von Limburg.

Pag. 111. Med.-Rath Dr. Mohr: Entgegnung auf die Angriffe des Hrn. Lasard (Correspondenzblatt) in Beziehung seiner Ansicht der Steinkohlenentstehung.

Pag. 123. Dr. Andrä: Entgegnung auf die von Hrn. Dr. Mohr versuchte Deutung seiner Schmelzversuche mit Gefässpflanzen-Steinkohlen. Der Stickstoffgehalt der Steinkohlen wird besprochen.

Pag. 52. Herr Prof. Albers veröffentlicht seine Versuche über der Calabarbohne (*Ordeal-bean*) von *Physostigma venenosum*, ebenso mit dem Physostigmin von Merk dargestellt etc. 1) Die Pupille blieb meistens unverändert; 2) eine über alle Glieder verbreitete Lähmung erschien bei Anwendung des Physostigmins nicht wie bei andern narkotischen lähmenden Stoffen; 3) die Lähmung des Herzens ist nicht Ursache des Todes bei diesem Giftstoffe. Nur grosse Gaben hatten eine Wirkung zur Folge, welche der des starken Alkohols und des Cyans einigermassen ähnlich waren.

Pag. 104. Dr. Freyer hält einen interessanten eingehenden Vortrag über Curare (*Wurali*), das sogenannte Pfeilgift der Eingeborenen Südamerikas, welches sie aus dem narkotisch-giftigen Safte mehrer dort einheimischen Brechnussbäume, wie *Strychnos guianensis Mart.*, *Str. toxifera Schomb.* und *Str. cogens Benth.*, bereiten und spricht über die Wirkung dieses Stoffes bei Thieren und Menschen u. s. w.

Dr. Löhr.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVIII. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze der Alkalien;

von

Marc Delafontaine.

Mit Zusätzen von C. Rammelsberg.

Hr. Delafontaine hat es zum Zweck einer Arbeit über die Fluoxymolybdate mit Recht für nöthig gehalten, die bisherigen Angaben über die Zusammensetzung der molybdänsauren Alkalien zu revidiren, und Hr. Marignac hat die Krystallform derselben bestimmt. Indem ich hier einen Auszug der betreffenden Abhandlung*) gebe, füge ich meine eigenen Erfahrungen in diesem Gebiete hinzu.

Die Versuche von Svanberg, Struve und Zenker haben gelehrt, dass ausser den früher ausschliesslich angenommenen einfach und zweifach molybdänsauren Salzen, RO, MoO^3 und $RO, 2MoO^3$, auch noch andere Verbindungen vorkommen, wiewohl nicht diejenigen, welche bei den Wolframiaten gerade die häufigsten sind. Hr. Delafontaine findet jedoch, dass die aus früheren Analysen abgeleiteten Formeln $2RO, 5MoO^3$ und $4RO, 9MoO^3$ mit $3RO, 7MoO^3$ vertauscht werden müssen, wodurch die Analogie mit den Wolframiaten hergestellt wird.

*) Bibliothèque univ. et Revue suisse (Archiv des sc. phys. et nat.) T. XXIII.

Molybdänsaures Kali.

I. Einfach. $KO, MoO^3 + 5$ aq.

Hr. Delafontaine erhielt anstatt des von Svanberg und Struve beschriebenen Hydrats $2(KO, MoO^3) + aq$ dieses neue, indem er gleiche Atome Molybdänsäure und kohlensaures Kali zusammenschmolz und die concentrirte Auflösung freiwillig verdunsten liess.

Die Krystalle sind sechsgliederig, Combinationen eines sechsseitigen Prismas p, der Endfläche c und (häufig) eines Dihexaëders d, welches die Combinationskanten jener abstumpft.

		Berechnet	Beobachtet
d	Endk.w.	= 131° 2′	131° 0′
	Seitkw.	= 112 0	112 10
	Endk.: Axe c	= 37 56	
d : p		= 146 0	
d : c		=	*124 0

Hieraus folgt:

$$a : c = 0{,}7794 : 1.$$

Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, oft ziemlich gross, leicht löslich in Wasser, und verlieren ihr Wasser bei 100°. Das entwässerte Salz schmilzt vor dem Glühen und bildet eine weisse, strahlige Masse. Aus kohlensaurem Kali treibt es keine Kohlensäure beim Glühen aus.

	Berechnet	Gefunden
Molybdänsäure	43,21	
Kali	29,02	
Wasser	27,77	27,22
	100.	

II. Siebendrittelfach. $3\,KO, 7\,MoO^3 + 4$ aq.

Dieses Salz ist das $4KO, 9MoO^3$ von Svanberg und Struve. Es wird am besten durch Abdampfen von Molybdänsäure mit etwas überschüssigem kohlensauren Kali und Behandlung des trocknen Rückstandes mit der zur Auflösung gerade erforderlichen Menge heissen Wassers erhalten. Nach dem Erkalten oder nach einigen Tagen setzt es sich in isolirten oder büschelförmig gruppirten Prismen ab.

Es sind zwei- und eingliedrige Krystalle, wegen ler Streifung ihrer Flächen nur annähernd messbar. Sie ind mit denen des entsprechenden Ammoniaksalzes (des Salzes $2\,H^4NO, 5\,MoO^5 + 3$ aq Svbg. Str.) isomorph und lie entsprechenden Winkel sind:

o : b	=	104° 45′
n : b	=	112 30
p : b	=	121 50
n : o	=	115 26
p : o	=	119 10

Das Salz verliert alles Wasser vor dem Schmelzen ınd kann im geschmolzenen Zustande stundenlang erhalen werden, ohne sein Gewicht zu ändern.

	Berechnet		Gefunden	
			Mittel von 3 Analysen	Svanbg.
$7\,MoO^3$	= 490	= 73,46	73,03	72,96
$3\,KO$	= 141	= 21,14	21,23	21,19
4 aq	= 36	= 5,40	5,62	5,85
	667	100	99,88	100.

Svanberg's Analyse stimmt mit dieser Formel bes- er als mit der von ihm angenommenen.

Es wird durch Wasser in einfach- und dreifach-sau- es Salz zersetzt, von denen letzteres sich abscheidet, ist lso vielleicht

$$(KO, MoO^3 + 2\,KO, 3\,MoO^3) + 4\text{ aq}.$$

III. Dreifach. $KO, 3\,MoO^3 + 3$ aq.

Es erscheint als eine voluminöse Fällung, sehr wenig n heissem Wasser löslich, und ist von den genannten Chemikern bereits beschrieben worden.

Molybdänsaures Natron.

I. Einfach. $NaO, MoO^3 + 2$ aq.

Feinschuppig, selten äusserst dünne rectanguläre oder hombische Tafeln, jedoch nie Rhomboëder, wie Svan- berg und Struve angeben.

Die Analyse gab 15,24 Procent Wasser (berechnet

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0{,}6297 : 1 : 0{,}2936$$
$$o = 88^0\ 48'.$$

Die Flächen p und p^3 sind vertical gestreift, ein p^3 ist oft herrschend und macht die Krystalle tafelartig; b, die Spaltungsfläche, hat Perlmutter- oder Seidenglanz. In der Endigung herrscht o, während n oft nur schmale Abstumpfungen der Kanten o/p^3 bildet oder fehlt; beide Augitpaare sind glatt und glänzend.

Die Messungen in der Horizontalzone lassen starke Polyëdrie erkennen.

Das Salz wurde früher für zweifach-molybdänsaures Ammoniak gehalten. Svanberg und Struve leiteten aus ihren Analysen die Formel $2\,H^4NO, 5\,MoO^3 + 3\,aq$ ab. Die bisherigen Bestimmungen sind:

	MoO^3	H^4NO	aq
Svbg. Str.....	81,55		6,53
Berlin.....	81,58		
Delffs.....	80,81		
Marignac.....	81,31	N 7,36 H 2,62	
H. Rose.....	82,57 82,93		
Rg.	82,36*)		
Delafont.....	81,35		
Mittel von 8 Best.)			5,94

Die Formel $3\,H^4NO, 7\,MoO^3 + 4\,aq$, welche durch die Isomorphie des Kalisalzes verbürgt erscheint, fordert:

$7\ MoO^3$	= 490	= 81,13
$3\ H^4NO$	= 78	= 12,91
$4\ aq$	= 36	= 5,96
	604	100.

b) Mit 12 At. Wasser:

$$3\,H^4NO, 7\,MoO^3 + 12\,aq.$$

*) Ohne Rücksicht auf den Trockenzustand des Salzes bestimmt.

Dieses Salz ist neu; Dèlafontaine und Marignac so wenig wie Svanberg und Struve erwähnen seiner. Ich erhielt es aus den Mutterlaugen des vorigen bei freiwilligem Verdunsten stets in kleinen, aber immer durchsichtigen, glänzenden Krystallen, welche dem zwei- und eingliederigen System angehören.

Es bildet gewöhnlich rechtwinklig vierseitige Prismen aus den Hexaïdflächen a und b, deren Kanten durch das rhombische Prisma p schief abgestumpft werden. In der Endigung finden sich zwei auf a aufgesetzte schiefe Endflächen; aus der Diagonalzone der einen, c, ein Flächenpaar q, während die Kanten zwischen der andern, $\frac{r'}{2}$ und einem hinteren p durch die Flächen o′ abgestumpft werden, welche zugleich mit jenen und dem einen q in eine Zone fallen, während die stumpfe Kante a q durch eine Fläche o abgestumpft wird, die mit a, q, o′ und andererseits mit $\frac{r'}{2}$, p eine Zone bildet.

Wir dürfen also o und o′ als das Hauptoctaëder, p als das erste, q als das zweite zugehörige Paar desselben ansehen.

$o = a : b : c$ $\quad p = a : b : \infty c$ $\quad a = a : \infty b : \infty c$

$o' = a' : b : c$ $\quad q = b : c : \infty a$ $\quad b = b : \infty a : \infty c$

$\frac{r'}{2} = 2a' : c : \infty b$ $\quad c = c : \infty a : \infty b.$

			Berechnet		Beobachtet	
	o : o	=	141°	6		
	o′ : o′	=	130	22		
(seitl. Endk.)	o : o′	=	78	24	77°	40′
Seitk.)	o : o′	=	114	11		
	p : p an a	=	129	0		
	b	=	51	0	50	15
	p : a	=	154	30	155	8
	b	=	115	30	115	29
	c	=	97	3		

		Berechnet		Beobachtet	
q : q an c	=	108	52	109	40
b	=	71	8	71	12
q : c	=	144	26	145	0
b	=			*125	34
a	=	103	25	103	16
a : c	=	106	35	196	50
$a : \frac{r'}{2}$	=			*115	50
$c : \frac{r'}{2}$	=			*137	35
o : a	=	146	10	145	37
b	=	109	27		
o : c	=	131	39		
p	=	145	24		
q	=	137	15	137	12
o′ : a	=	135	26	135	28
b	=	114	49		
c	=	114	10		
p	=	148	47		
q	=	121	9	120	0

Also: $a : b : c = 0{,}49775 : 1 : 0{,}7461$

$o = 73^0\ 25'$.

Der Habitus ist ein zweifacher. Entweder prismatisch nach der Horizontalebene, oben und unten ausgebildet, meist aber nur ein p, ein o und ein o′ sichtbar: oder nach der Axe b verlängert, d. h. prismatisch nach den Flächen der Verticalzone a, c, $\frac{r'}{2}$, wobei die Parallele von c öfter fehlt und an dem aufgewachsenen Ende nur b und ein q zu sehen sind. Die Flächen geben zum Theil unsichere Bilder, daher die Messungen nicht immer richtig sind.

Das Salz ist minder schwerlöslich als das vorige: seine Lösung giebt aber beim Anschiessen durch Abkühlung fast nur Krystalle von letzterem. 0,982 hinterliessen 0,7 Mo-

lybdänsäure. — 1,77, mit Natronlauge destillirt, gaben 1,865 Ammoniumplatinchlorid = 0,2169 Ammoniumoxyd.

Hiernach enthalten 100 Theile:

			Berechnet	
Molybdänsäure	71,28	$7\,MoO^3$	= 490	= 72,48
Ammoniumoxyd	12,25	$3\,H^4NO$	= 78	= 11,54
Wasser		12 aq	= 108	= 15,98
			676	100.

Molybdänsaures Natron-Ammoniak

$3\,(NaO,\,H^4NO),\,7\,MoO^3 + 5\,HO.$

Delafontaine erhielt aus einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron, die zugleich molybdänsaures Ammoniak enthielt, durch Zusatz von Salpetersäure sehr kleine gestreifte Prismen von 53°, mit einer geraden oder fast geraden Endfläche, welche aus heissem Wasser sich umkrystallisiren liessen. Sie verloren beim Erhitzen 16,8 — 16,95 Proc. Wasser und Ammoniak; mit kohlensaurem Natron geschmolzen, trieben sie so viel Kohlensäure aus, dass davon auf 79,62 bis 79,76 Säure und 3,43 bis 3,45 Natron zu schliessen war. (Salz A.)

Bei einer wiederholten Bereitung wurde ein ähnliches Salz erhalten, an dem die betreffenden Winkel jedoch = 57° und 92° waren. Sie gaben 18,08 — 18,87 Wasser und Ammoniak, 76,91—77,65 Säure, 4,14—4,26 Natron. (Salz B.)

Die Berechnung der Säure und des Natrons gründet sich aber bloss auf die Annahme, diese Salze seien $3\,RO,\,7\,MoO^3$. Ist dies richtig, so ist das Salz A =

$3\,(^7/_9\,H^4NO,\,^2/_9\,NaO),\,7\,MoO^3 + 5\,HO.$

		Berechnet	
$7\,MoO^3$	= 490	=	79,50
$^7/_3\,H^4NO$	= 60,67	=	9,81
$^2/_3\,NaO$	= 20,67	=	3,37
5 aq	= 45	=	7,29
	616,34		100.

Die Analysen des Salzes B gestatten keinen sicheren Schluss.

Es ist Hrn. Delafontaine nicht gelungen, kieselmolybdänsaure Salze zu erhalten, dagegen hat er sich mit den Fluoxymolybdaten eingehend beschäftigt und theilt vorläufig mit, dass das Kalisalz $KMo\begin{cases}O^2\\F^2\end{cases} + aq$ mit dem entsprechenden Wolframiat isomorph, und dass das Zinksalz $ZnMo\begin{cases}O^2\\F^2\end{cases} + 6\,aq$ dem Fluostannat, Titanat und Zirkoniat des Zinks und Nickels isomorph sei, ein neuer Beweis der Isomorphie von Sauerstoff- und Fluorverbindungen.

Die specifischen Gewichte einiger Vitriollösungen;

von

Dr. G. Th. Gerlach

in Kalk bei Deutz.

Im Anschluss an eine Reihe von Bestimmungen der specifischen Gewichte von Salzlösungen theile ich hier die specifischen Gewichte einiger Lösungen von schwefelsauren Metallsalzen mit, und zwar der Lösungen von Eisenvitriol, Manganvitriol, Zinkvitriol und Kupfervitriol.

Ohne vor der Hand in nähere theoretische Betrachtungen einzugehen, will ich nur bemerken, dass die specifischen Gewichte dieser Metallsalzlösungen sich in ihrem gegenseitigen Verhalten genau den ermittelten Gesetzmässigkeiten unterordnen, welche für die spec. Gewichte der Alkali- und Erdsalze aufgefunden wurden.

Um in dieser Beziehung einen Vergleich zu ermöglichen, wurden in der beifolgenden Tabelle die Beobachtungswerthe in ähnlicher Weise aufgeführt, als dies für eine grössere Reihe von Salzlösungen schon an anderem Orte geschah (vergl. die specifischen Gewichte der

gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden, von Dr. Th. Gerlach, Freiberg 1859).

Für praktische Zwecke sind die spec. Gewichte der Eisenvitriol- und Kupfervitriol-Lösungen nach dem Procentgehalte geordnet, in besonderen Tabellen ausgeworfen worden.

In nachstehender Tabelle enthält:

Colonne A. den Namen des gelösten Salzes, die Formeln und die Mischungsgewichte.

Colonne B. giebt das absolute Gewicht des gelösten krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung an.

Colonne C. giebt das absolute Gewicht des gelösten wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung an.

$$\frac{B \times \text{Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes}}{\text{Mischungsgewicht des krystallisirten Salzes.}}$$

Colonne D. giebt die Gewichtstheile des wasserfreien Salzes an, welche in 100 Gewth. Wasser gelöst sind. $\frac{C \times 100}{100 - C}$.

Colonne E. enthält die relative Anzahl der Aequivalente des wasserfreien Salzes, welche in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst sind;

$$\frac{D \times 100}{\text{Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes.}}$$

Colonne F. enthält das beobachtete spec. Gewicht der Lösungen bei 15° C.

Colonne G. enthält das specifische Volumen der Lösung, wenn das Volumen eines gleich grossen Gewichtes Wasser = 100 gesetzt wird, also mit andern Worten die Grade nach Gay-Lussac's Volumeterscala.

A. Eisenvitriol.	B. FeO,SO^3+7aq	C. FeO,SO^3	D. FeO,SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C.	G. Volumetergrade
FeO,SO^3+7aq	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
	5	2,734	2,811	3,698	1,0267	97,4
Mischungsgewicht 139	10	5,468	5,784	7,611	1,0537	94,9
	15	8,201	8,934	11,755	1,0823	92,4
FeO,SO^3	20	10,935	12,277	16,155	1,1124	89,9
Mischungsgewicht 76	25	13,669	15,834	20,834	1,1430	87,5
	30	15,403	19,622	25,818	1,1738	85,2
	35	19,137	23,672	31,147	1,2063	82,9
	40	21,870	27,995	36,836	1,2391	80,7
	Mutterlauge				1,24	

A. Mangan-vitriol.	B. MnO,SO^3+4aq	C. MnO,SO^3	D. MnO,SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C.	G. Volumetergrade
MnO,SO^3+7aq	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
	5	3,387	3,506	4,639	1,0320	96,9
Mischungsgewicht 111,57	10	6,773	7,265	9,614	1,0650	93,9
	15	10,160	11,309	14,965	1,1001	90,9
MnO,SO^3	20	13,546	15,668	20,734	1,1363	88,0
75,57	25	16,933	20,384	26,975	1,1751	85,1
	30	20,319	24,920	32,976	1,2150	82,3
	35	23,706	31,072	41,117	1,2579	79,5
	40	27,093	37,162	49,175	1,3038	76,7
	45	30,479	43,842	58,015	1,3495	74,1
	50	33,866	51.208	67,763	1,3986	71,5
	55	37,253	59,371	78,564	1,4514	68,9
	Mutterlauge				1,45	

A. Zinkvitriol.	B. ZnO,SO^3+7aq	C. ZnO,SO^3	D. ZnO,SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C.	G. Volumetergrade
ZnO,SO^3+7aq	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
	5	2,805	2,886	3,584	1,0288	97,2
Mischungsgewicht 143,53	10	5,611	5,944	7,382	1,0593	94,4
	15	8,416	9,189	11,411	1,0905	91,7
ZnO,SO^3	20	11,221	12,639	15,696	1,1236	89,0
	25	14,027	16,316	20,260	1,1574	86,4
Mischungsgewicht 80,53	30	16,832	20,288	25,132	1,1933	83,8
	35	19,637	24,435	30,344	1,2315	81,2
	40	22,443	28,938	35,934	1,2709	78,7
	45	25,248	33,776	41,845	1,3100	76,3
	50	28,054	38,994	48,421	1,3532	73,9
	55	30,859	44,632	55,423	1,3986	71,5
	60	33,664	50,748	63,018	1,4451	69,2
	Mutterlauge				1,44	

A. Kupfervitriol.	B. CuO, SO^3 +5 aq	C. CuO, SO^3	D. CuO, SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C	G. Volumetergrade
$CuO, SO^3 + 5aq$	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
Mischungsgewicht 124,68	5	3,195	3,300	4,142	1,0335	96,76
	10	6,391	6,827	8,568	1,0688	93,56
CuO, SO^3	15	9,586	10,603	13,306	1,1060	90,42
	20	12,782	14,655	18,393	1,1443	87,39
Mischungsgewicht 79,68	25	15,977	19,015	23,864	1,1848	84,40
	Mutterlauge				1,185	

Eine ganz schwach angesäuerte Lösung von Eisenvitriol, welche in der Siedhitze gesättigt war und unter Bildung einer Salzhaut wasserfreies Salz fallen liess, erreichte beim Sieden noch nicht die Temperatur von 102° C., das specifische Gewicht dieser heissen Lösung war 1,36.

Eine kochend gesättigte Lösung von Manganvitriol hat das spec. Gewicht 1,40; bei weiterem Eindampfen scheidet sich wasserfreies Salz aus. Die kochende Lösung bildet eine Salzhaut, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Manganvitriol hat also ebenso wie Glaubersalz ein Löslichkeitsmaximum unter dem Siedepuncte.

Eine kochend gesättigte Lösung von Zinkvitriol hat das spec. Gewicht 1,55 und der Siedepunct ist 103,5° C.

Eine kochend gesättigte Lösung von Kupfervitriol zeigt das spec. Gewicht 1,55 und der Siedepunct ist 103° C.

Diese specifischen Gewichte der heissen Lösungen wurden mit einem Scalen-Aräometer ermittelt.

Specifische Gewichte der Lösungen von krystallisirtem Eisenvitriol ($FeO, SO^3 + 7$ aq) bei 15° C.

Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
0	1,000	10	1,054	20	1,112	30	1,174
1	1,005	11	1,059	21	1,118	31	1,180
2	1,011	12	1,065	22	1,125	32	1,187
3	1,016	13	1,071	23	1,131	33	1,193
4	1,021	14	1,077	24	1,137	34	1,200
5	1,027	15	1,082	25	1,143	35	1,206
6	1,032	16	1,088	26	1,149	36	1,213
7	1,037	17	1,094	27	1,155	37	1,219
8	1,043	18	1,100	28	1,161	38	1,226
9	1,048	19	1,106	29	1,168	39	1,232
						40	1,239

Specifische Gewichte der Lösungen von krystallisirtem Kupfervitriol ($CuO, SO^3 + 7$ aq) bei 15° C.

Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
0	1,000	7	1,048	14	1,099	21	1,152
1	1,007	8	1,055	15	1,106	22	1,160
2	1,013	9	1,062	16	1,114	23	1,169
3	1,020	10	1,069	17	1,121	24	1,177
4	1,027	11	1,076	18	1,129	25	1,185
5	1,033	12	1,084	19	1,137		
6	1,040	13	1,091	20	1,144		

Beiträge zur Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate;

von

C. Grosschopff in Rostock.

I. Darstellung des Coffeïns.

Von allen Darstellungsmethoden des Coffeïns halte ich folgende für die einfachste und beim Arbeiten im Kleinen wie im Grossen praktischste und lukrativste.

Der Thee (100 Pfd.), am vortheilhaftesten verwendet man schwarzen, wird zweimal mit dem hinreichenden Quantum Wasser ausgekocht, was am besten in einem Holzbottiche mit direct eingeleitetem Dampfe geschieht, abgeseiht, zum dritten Male mit Wasser ausgezogen und im Fasse selbst, was zweckmässig nach Art des Mohr'schen Extractionsfasses eingerichtet ist, ausgepresst, die Extractlösungen werden noch heiss so weit eingedampft, dass circa 70 Pfd. übrig bleiben.

Verarbeitet man grössere Quantitäten portionenweise nach einander, so verwendet man den dritten Auszug anstatt Wasser bei der zweiten Portion, so dass man nur am Schlusse der Arbeit drei Colaturen zu versieden hat, man spart dadurch natürlich bedeutend an Zeit und Brennmaterial.

Das Eindampfen kann auf freiem Feuer in kupfernen Pfannen vorgenommen werden.

Der concentrirten Extractlösung fügt man nun 5 Pfd. mit Wasser zum zarten Schlamme angeriebene Bleiglätte hinzu und lässt unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen. Am andern Morgen hebt man vom Bodensatze ab, schöpft diesen in ein besonderes Gefäss, welches gross genug ist, sämmtlichen zu erwartenden Absatz aufnehmen zu können um zuletzt das Ganze noch einmal mit Theeauszug zu verdünnen und nach dem Klären abzuziehen, und dampft mittelst gespannten Dampfes zur Syrupsconsistenz ein.

Dem so erhaltenen Extracte fügt man eine inzwischen angefertigte unfiltrirte Lösung von 8 Pfd. guter roher Pottasche hinzu, rührt anhaltend durch und versetzt nach dem völligen Erkalten die so entstandene breiige Masse mit 80 Pfd. Alkohol von 90° Tr.; nach anhaltendem, kräftigen Durchrühren lässt man absetzen, was in circa 3 Stunden vollständig geschieht, so dass die grünlich-braune spirituöse Lösung leicht völlig klar vom dicken Bodensatze abgegossen werden kann, diesen zieht man noch ein zweites Mal mit 40 Pfd. Alkohol aus, mischt die Coffeïnlösungen und hebt den Absatz einstweilen in einem verschliessbaren Gefässe auf, um aus der ganzen Masse am Schlusse der Arbeit durch Destillation den noch darin befindlichen Alkohol wieder zu gewinnen.

Von den Coffeïnlösungen destillirt man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit circa 10—15 Pfd. siedendem Wasser auf und stellt zum Krystallisiren bei Seite.

Nach circa 12 Stunden, in welcher Zeit das Ganze gewöhnlich zu einer Krystallmasse erstarrt ist, sucht man durch Neigen des Gefässes die dicke braune Mutterlauge so weit wie möglich von den Krystallen zu trennen. Um dies mit Erfolg bewerkstelligen zu können, kommt es darauf an, beim Aufnehmen aus der Blase die gerade nöthige Wassermenge zu treffen, dass die Krystalle nicht zu spärlich anschiessen oder auch zu feinfilzig sich bil-

den, in welchem Falle durch Neigen die Schwere des Flüssigen die Capillarattraction der haarförmigen, verfilzten Krystallmassen nicht zu überwinden vermag und in beträchtlicher Menge zurückgehalten wird, welchem Uebelstande indessen, da die Krystalle doch noch mehrfach wieder gelöst werden, es also nicht darauf ankommt, ihre Gestalt zu erhalten durch Ausdrücken in einem Tuche abgeholfen werden kann.

Das so erhaltene, noch gelb gefärbte Coffeïn reinigt man durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser, bis es ziemlich weiss geworden, alle Laugen dampft man zum Syrup ein und zieht diesen am besten in einer Blechflasche unter öfterem kräftigen Schütteln im Dampfe mit Benzin, welches das Coffeïn leicht aus der wässerigen Lösung aufnimmt, ohne sich selbst zu färben, aus. Ein zweiter Auszug wird das nächste Mal statt reinen Benzins verwandt.

Sämmtliche benzinige Coffeïnlösungen werden mit einem gleichen Quantum Wasser in die Blase gegeben und mittelst direct eingeführten Dampfes das Benzin abdestillirt, die nunmehr wässerige Lösung wird so lange gekocht, bis auch die letzte Spur von Geruch nach Benzin verflogen ist, alsdann mit dem durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Coffeïn vereinigt, unter Zusatz von hinreichend guter Knochenkohle noch einige Male aufgekocht und mit so viel frisch gefälltem, gallertförmigem Thonerdehydrat unter starkem Durchrühren versetzt, dass sich das Trübemachende aus der durchaus klaren Lösung schnell und vollständig zu Boden setzt, nunmehr klärt man durch einen befeuchteten Leinewand-Spitzbeutel, was sehr rasch von Statten geht, wäscht mit siedendem Wasser vollständig aus und lässt in Ruhe krystallisiren.

Der Zusatz von Thonerdehydrat erleichtert nicht nur das Klären, sondern ermöglicht es überhaupt erst, weil ohne diesen die concentrirte Lauge durch Filtriren in erwärmten Trichtern nicht klar zu erhalten wäre, da die feinen Kohletheilchen die Filter schnell vollkommen ver-

stopfen und ein Warmhalten auf längere Dauer auch seine Unannehmlichkeiten hat.

Das nach dem Erkalten angeschossene Coffeïn wird nach einmaligem Umkrystallisiren schneeweiss sein, den letzten Rest der Lauge behandelt man noch einmal mit Kohle und Thonerdehydrat und an Mutterlauge wird nur ein verschwindend kleines Quantum übrig bleiben, welches man bis zur nächsten Darstellung aufbewahrt.

Das Umkrystallisiren ist in so fern eine einigermassen schwierige Sache, als es darauf ankommt, das Coffeïn in zusammenhängenden, möglichst dicken Krusten zu erhalten, die nach dem Trocknen locker, leicht und von glänzendem Ansehen sind.

Zu dem Zwecke ist es nöthig, diese Arbeit in flachen Schalen vorzunehmen und das Coffeïn in Wasser zu lösen im Verhältnisse von 1 Loth auf 1 Pfd. Wasser, wo dann die Krystallbildung in der gewünschten Art und Weise vor sich gehen wird, beim Neigen der Schale lässt die so angeschosse Krystallmasse die Lauge rein abfliessen und kann in einem Stücke in Form der Schale selbst herausgenommen werden.

Behutsam auf flach ausgespanntes Leinen gelegt, trocknet es alsdann in einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur innerhalb 12 Stunden vollkommen aus.

War die krystallisirende Lösung nicht ganz farblos, so geschieht es leicht, dass beim Trocknen hervorragende Spitzen einen gelblichen Schein annehmen. Die Hauptbedingung, eine Krystallbildung von schönem Ansehen und möglichster Lockerheit zu erzielen, liegt aber immer darin, dass man das richtige Lösungsverhältniss zwischen Coffeïn und Wasser inne hält. Liegt Coffeïn längere Zeit in einer Temperatur, die höher ist als 25° C., so wird es matt und unansehnlich, es verwittert.

Die Ausbeute ist eine sehr verschiedene und schwankt je nach der verarbeiteten Theesorte zwischen 0,5 und 2 Proc. Der Verlust an Alkohol und Benzin ist bei exacter Arbeit

und guten Apparaten ein so geringer, dass der Preis des Coffeïns dadurch nicht wesentlich alterirt wird.

Ich habe nach dieser Methode ein Pfund und tausend Pfund Thee mit gleicher Sicherheit und günstigem Resultate verarbeitet.

2. Darstellung des Santonins.

Der getrocknete und dann in einem Walzwerke gequetschte Wurmsamen wird in einem Fasse mit hinreichend Wasser und der Kalkmilch aus dem zehnten Theile seines Gewichtes Aetzkalk eine Stunde lang ausgekocht, wobei man darauf achtet, dass durch stetes Aufrühren alle Theile gleichmässig ausgezogen werden.

Nach dem Absetzen hebt man das obenstehende Klare ab, ersetzt es durch ein gleiches Quantum Wasser, worin $^1/_{25}$ vom Gewichte des Wurmsamens Kalk gelöscht und vertheilt ist und kocht noch einmal eine Stunde hindurch; nachdem man wiederum die klare braune obenstehende Flüssigkeit abgezogen, kocht man zum dritten Male ohne Kalkzusatz, giebt in grosse ausgespannte Hanfsäcke, lässt abtropfen, was man durch Anklopfen an die Säcke unterstützt und presst stark aus. Arbeitet man den Wurmsamen in Portionen auf, so kocht man noch zum vierten Male aus und verwendet dies Decoct bei der nächsten Portion als ersten Aufguss, man umgeht so das zeitraubende Pressen.

Die vereinigten Decocte siedet man, das leicht statt findende Uebersteigen verhütend, ein, bis sie etwa das Anderthalbfache vom Gewichte des in Arbeit genommenen Wurmsamens betragen, lässt absetzen, zieht ab und klärt den Rest durch Coliren durch einen leinenen Spitzbeutel. Den darauf zurückbleibenden Bodensatz wäscht man gut aus und presst stark ab.

Die so erhaltene vollkommen klare braune Lauge versetzt man bei 20—30° C. mit so viel roher Chlorwasserstoffsäure, dass diese gehörig vorwaltet und stellt das Ganze mindestens 8 Tage an einen kühlen Ort

Beim Zusatz der Säure wird die Flüssigkeit lehmfarben trübe, entwickelt einen stechenden, eigenthümlichen Geruch und scheidet auf der Oberfläche etwas braunes Harz ab, welches man mittelst eines Schaumlöffels entfernt.

Es schliesst dies Harz kein Santonin ein. Nach Verlauf benannter Zeit hat sich das Santonin mit dem Harze zusammen als eine braune körnige Masse zu Boden gesetzt oder in seltenen Fällen ist auch das Santonin in Form von Krystallen ausgeschieden, die von daran hängendem Harze gelb gefärbt erscheinen.

Da es für die nun folgende Reinigung des Santonins von grossem Werthe ist, dasselbe stets krystallinisch ausgeschieden zu erhalten, so kommt es darauf an, die Umstände und Verhältnisse genau kennen zu lernen, unter welchen dieses immer der Fall ist.

Setzt man der Santonin-haltenden Flüssigkeit die Säure bei einer Temperatur zu, die 30° C. übersteigt, so scheidet sich das Santonin allemal mit dem Harze zusammen als ein Kuchen aus, macht man den Säurezusatz unter 30°, rührt stark und anhaltend durch, setzt auf circa 100 Pfd. Flüssigkeit $^1/_2$ Loth Santonin und stellt beschwerte Holzstäbchen hinein, so wird das Santonin gewöhnlich in Krystallen erhalten werden, manchmal jedoch hilft auch dieser Kunstgriff nicht und Harz und Santonin scheiden sich dessungeachtet zusammen aus.

In jedem Falle thut man zum Zwecke der Reinigung das Ausgeschiedene in einen kleineren Topf, rührt mit nicht zu viel siedendem Wasser vollständig auseinander und giebt so viel Salmiakgeist hinzu, als nöthig ist, dass das Harz gelöst erhalten werde, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt und vom Santonin abfiltrirt nach dem Erkalten klar bleibt; nach dem völligen Absetzen zieht man die Harzlösung ab, rührt noch einmal mit Wasser auf, lässt wieder absetzen und giebt das nunmehr graugelb erscheinende Santonin auf ein Tuch. Durch Auswaschen mit stark

verdünntem Aetzammoniak entfernt man den letzten Rest des Harzes, faltet das Tuch zusammen und presst stark aus.

Ein Versuch, durch vorheriges Ausziehen des gemahlenen Wurmsamens mit schwachem Aetzammoniak das Harz vorweg zu entfernen, hatte einen so bedeutenden Ausfall in der Ausbeute an Santonin zu Folge, dass er als unpraktisch aufgegeben werden musste. (Es lösten sich 65 Proc. vom Wurmsamen.)

Das durch Abpressen von dem Rest der Waschflüssigkeit befreite Santonin löst man in siedendem Alkohol von 90° T., fügt kräftig wirkende Knochenkohle in hinreichender Menge hinzu und wenn die Entfärbung vor sich gegangen, filtrirt man im warmen Trichter und wäscht die Kohle mit heissem Alkohol vollkommen aus. Während des Erkaltens fällt das Santonin zum grössten Theile aus der alkoholischen Lösung heraus, man sammelt, wäscht mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt so oft um, bis es vollkommen weiss erscheint. Sämmtliche Laugen concentrirt man unter Kohlezusatz durch Destillation, filtrirt, lässt krystallisiren und arbeitet so auf.

Ein Arbeiten im Kleinen wird nie recht lohnend sein können und beim Verarbeiten grösserer Mengen von Wurmsamen ist die Ausbeute schwankend zwischen 1,5 bis 2,3 Proc. Santonin.

3. Zur Darstellung von Aether aceticus.

Der Essigäther hat mehr wie manches andere chemische Product Veranlassung zu umfassenden Arbeiten gegeben und zeichnet sich unter diesen besonders die von Becker durchgeführte durch Gründlichkeit aus.

Ich habe unter Berücksichtigung der Becker'schen Erfahrungen öfter gearbeitet und befriedigende Resultate erlangt.

Kommt es darauf an, grössere Quantitäten Essigäther darzustellen, so reichen natürlich die grössten Glaskolben

oder Retorten nicht aus und man muss sich nach anderen geeigneten Geräthschaften umsehen.

Da mir bekannt war, dass Kupfer von verdünnter Schwefelsäure fast gar nicht und von concentrirter nur schwierig angegriffen wird, so wagte ich den Versuch aus einem kupfernen Destillirapparate diese Arbeit vorzunehmen, jedoch nicht ohne vorher vom Herrn Apotheker Schreiber aus Liegnitz, der zu der Zeit gerade in einer Kreisversammlung über die Darstellung des Essigäthers aus kupfernen Gefässen einen Vortrag gehalten hatte, auf meine Anfrage dankenswerthe nähere Mittheilungen über den Verlauf derselben erhalten zu haben.

Das von ihm innegehaltene Verhältniss von Säure, Alkohol und essigsaurem Natron weicht von dem Beckerschen etwas ab, ebenso ein anderes von mir geprüftes vom Hrn. Frederking in Riga, in welchem letzteren die Alkoholmenge besonders geringe ist, was vielleicht eine etwas geringere Ausbeute an Essigäther begründet.

Das günstige Resultat nach der Schreiber'schen Angabe bestimmte mich für die Folge dabei zu bleiben und glaube ich dieselbe mit vollem Rechte empfehlen zu können.

Ich führte diese Arbeit folgendermassen aus.

Das essigsaure Natron, gewöhnliches Rothsalz, wird, nachdem man sich überzeugt hat, dass es nicht absichtlich mit irgend einem fremden Salze verfälscht ist, im gusseisernen Kessel auf freiem Feuer zur Trockne gebracht und schliesslich bei verstärkter Hitze geschmolzen, das feurigflüssige Salz mittelst einer Pfanne ausgefüllt, gepulvert und noch warm durch ein grosses Sieb geschlagen.

Das Salzpulver giebt man in eine Kupferblase, die mit Rührer und einer Oeffnung zum Nachfüllen versehen ist, schraubt sie dicht und giebt auf je 40 Pfd. Salz ein erkaltetes Gemisch von 46 Pfd. engl. Schwefelsäure von 1,840 und 37 Pfd. Alkohol in 95°T. (durchaus fuselfrei). Ist die engl. Schwefelsäure nicht von gehöriger Stärke, so bringt man sie durch Zusatz von Nordhäuser Säure auf das gehörige specifische Gewicht.

Das Säuregemisch bringt man unter Vermeidung eines allzu starken Erhitzens am zweckmässigsten in der Art auf das Salz, dass man es durch einen Hahntrichter, den man dicht durch die Nachfüllöffnung steckt, in einem continuirlichen dünnen Strahle unter stetem Umrühren auf das essigsaure Natron fliessen lässt. Die letzte Hälfte der Flüssigkeit kann bedeutend schneller zugegeben werden, besonders wenn man durch kaltes Wasser den Blasendeckel abkühlen kann.

Nachdem Alles gut gemengt ist, destillirt man unter fortgesetztem Rühren der nur gegen Schluss der Arbeit sich vollständig verflüssigenden Masse mittelst Dampf so lange als noch eine Flüssigkeit übergeht, die nach Essigäther riecht und schmeckt.

Die Blase entleert man sogleich, wäscht und trocknet sie aus.

Das Rohdestillat, circa 55—56 Pfd. betragend, ist schwach essigsauer und giebt mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt 30 Proc. ab.

Man vertheilt es in Flaschen, die zu $^2/_3$ damit gefüllt werden, giebt $^1/_4$ Vol. Wasser und etwas KO,CO^2 hinzu, schüttelt einige Male kräftig durch, lässt sich scheiden, hebt die wässerige Flüssigkeit unter dem Aether heraus und wiederholt diese Procedur noch einmal mit dem Unterschiede, anstatt KO,CO^2 etwas NaCl zu nehmen. Die Waschwässer sammelt man.

Den so entsäuerten und entweingeisteten Aether entwässert man mit geschmolzenem und zerstossenen CaCl, lässt eine Nacht stehen und rectificirt über etwas gebrannte Magnesia; man erhält 36—37 Pfd. Essigäther, der an ein gleiches Volumen Wasser 10 Proc. abgiebt und frei von jedem Beigeruche ist. Die Destillation dauert etwa zwei Stunden.

Das CaCl krystallisirt mit dem ausgezogenen Wasser unter dem Aether sehr leicht und kann, indem es sich dabei ausdehnt, ein Zersprengen der Flaschen verursachen, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

Die Waschwässer abdestillirt geben 8 — 9 Pfd. eines Essigäthers, der 45 Proc. an Wasser abgiebt; hat man keine Verwendung dafür, so unterwirft man ihn einer Reinigung für sich in angegebener Weise.

Das geschmolzene essigsaure Natron zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne sein Ansehen wesentlich zu verändern; man thut daher gut, es stets frisch geschmolzen zu verarbeiten.

Das Destillationsgefäss wird nicht merklich angegriffen.

Ueber den Boronatrocalcit und seine Analyse;

von

K. Kraut.

Im CXXXVIII. Bande der Annalen für Chemie und Pharm., S. 51 ff. findet sich eine Abhandlung über Boronatrocalcit von Dr. G. Lunge, in welcher meine 1862 veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand (*Arch. d. Pharm. LXII., 25*) mehrfach in einer Weise erwähnt ist, welche mich veranlasst, auf ihren Zweck und Inhalt, hier zurückzukommen.

Ich bemerke zunächst, dass Lunge meine Abhandlung nicht im Original gelesen hat, sondern sich mit dem Theile ihres Inhalts begnügte, welchen er in Muspratt's technischer Chemie nach Stohmann's Bearbeitung fand. Es erklärt dieser Umstand denn auch, dass er nicht davon unterrichtet ist, was zu beweisen oder zu widerlegen ich mir vorgesetzt hatte.

Es waren vor 1862 zahlreiche Analysen des Boronatrocalcits bekannt geworden, deren jede in der Regel zu einer anderen Formel geführt hat, ja deren mehre es zweifelhaft liessen, ob das untersuchte Mineral ein eigenthümliches, oder mit dem zuerst von Hayes und Ulex untersuchten zusammenzuwerfen, ob es ein Gemenge von borsaurem Natron mit borsaurem Kalk, oder eine Verbindung beider Salze, oder natronfreier borsaurer Kalk sei.

Ich habe nun zu zeigen versucht, dass alle diese Analysen sich auf ein und dasselbe Mineral beziehen, und dass die abweichenden Resultate ihre Ursache haben nicht oder nur zum kleinsten Theile in der verschiedenen Zusammensetzung desselben, sondern meist in der abweichenden Behandlung, welcher dasselbe vor der Analyse unterworfen wurde, oder in den verschiedenen Ansichten, welche sich die Analytiker über die als Gemengtheile des Boronatrocalcits vorkommenden Salze gebildet hatten. Ich stützte diese Ansicht auf die Erfahrung, dass der Boronatrocalcit durch Wasser zerlegt wird, und auf die andere, dass die im Mineral häufig enthaltene Schwefelsäure bald an Natron und Kalk, bald, ohne Aenderung der äusseren Form des schwefelsauren Salzes, an Kalk allein gebunden ist; und zeigte, dass die Bestimmung der Sättigungscapacität der mit Borsäure verbundenen Basen, zusammen mit der Untersuchung des möglichst ausgesonderten schwefelsauren Salzes, zur Entscheidung zwischen den vorgeschlagenen Formeln führe. Da ich nun ferner fand, dass alle mir zugänglichen Proben Boronatrocalcit, aus sechs verschiedenen Bezugsquellen stammend, besonders auch solche, deren Einerleiheit mit den von Reichardt untersuchten zweifellos festgestellt war, und eine andere Probe, höchst wahrscheinlich mit der von Kletzinsky untersuchten identisch, eine mit Haw's Formel übereinstimmende Zusammensetzung besassen, so habe ich den Schluss gezogen, es sei bis dahin nur ein borsäurehaltiges Mineral als Boronatrocalcit oder Tiza u. s. w. eingeführt, und dieses besitze nach Entfernung der Einschlüsse eine constante Zusammensetzung. Ich habe nicht unerwähnt gelassen, dass Helbig's Analyse mit meiner Formel unvereinbar, aber derselben einen entscheidenden Werth nicht beilegen können, ausser anderen Gründen deshalb, weil nur eine von Helbig's Natronbestimmungen ein brauchbares Resultat gab.

Lunge's Analyse des Boronatrocalcits bietet nun in so fern etwas Neues, als ihm allein ein kochsalzfreies

Mineral vorlag, während andere sich begnügen mussten, dasselbe kochsalzhaltig, meist auch schwefelsäurehaltig zu untersuchen. Auch machte er von meiner Weisung Gebrauch, indem er die Sättigungscapacität der mit Borsäure verbundenen Basen bestimmte; es ist hierbei wohl ziemlich gleichgültig, ob dieses in der von mir angegebenen Weise durch Kochen mit Salmiak und Bestimmung des entweichenden Ammoniaks, oder nach der von Marignac, durch Lösen in einer Säure und Zurücktitriren mit Natronlauge, geschieht*). Gerade diese letztere Bestimmung zeigte Lunge nun, dass in seinem Falle zweifach-borsaure Salze vorlagen, und dass das Atomverhältniss von Natron zu Kalk wie 2:5 war. Aber völlig unzulässig ist die Art, wie Lunge meine und anderer Chemiker Analysen herbeizieht, um die Unrichtigkeit meiner Formel darzulegen. Er berechnet die niemals bestimmte Borsäure einmal aus dem Verlust, ein zweites Mal aus der Menge der Basen, welche übrig bleibt, wenn man die dem Chlor und der Schwefelsäure entsprechenden Basen von der Gesammtmenge abzieht, und findet durch Vergleich beider Zahlen, dass Rammelsberg sowohl wie ich Formeln aufstellen, welche um mehr als 4 Proc. von der erforderlichen Menge Borsäure abweichen**).

---

*) Da Lunge meiner Weise, die Menge der mit Borsäure verbundenen Basen zu bestimmen, ohne sie versucht zu haben, den Vorwurf geringerer Genauigkeit macht, seine Bestimmungsmethode aber nicht zu controliren für nöthig hielt, so habe ich die Resultate, welche beide liefern, verglichen. Der Boronatrocalcit mit 2,35 Proc. Kochsalz, welcher zu meinen früheren Bestimmungen diente und welcher in diesem Zustande aus Salmiak eine 28,78 Proc. SO^3 äquivalente Menge Ammoniak austrieb, neutralisirte direct mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelt 28,86 Proc. SO^3. Ich muss demnach Lunge's Vorwurf als ungerechtfertigt zurückweisen.

**) Rammelsberg (*Pogg. Ann. LXXIII., 303*) fand nach Abzug von 3,17 Proc. Kochsalz und 0,80 Proc. Glauberit die nachstehenden Zahlen, neben welche ich die von mir gefundenen, die nach seiner und die nach meiner Formel berechneten

Helbig's Analyse wird von Lunge als übereinstimmend mit der Formel RO, 2 BO^3 angeführt, immer nach den aus Encyklopädieen geschöpften Angaben; aber liest man die Originalabhandlung, so findet man, dass Helbig's Boronatrocalcit entweder die merkwürdige Eigenschaft hatte, beim Glühen alles als Kochsalz vorhandene Chlor und noch dazu $1\frac{1}{2}$ Proc. Borsäure entweichen zu lassen, oder nicht 32,6, sondern 35,3 Proc. Wasser, und demnach statt 46,46 Proc. Borsäure 43,61 Proc. davon enthielt.

Ich verwahre mich übrigens gegen die Annahme, als hätte ich jemals behauptet, ein durch Wasser zersetzbares Mineral, wie der Boronatrocalcit müsse in der Natur oder im Handel stets mit demselben Kalk- und Natrongehalt vorkommen. Im Gegentheil glaube ich aus dem Umstande, dass Ulex früher Glauberit, ich selbst dann Gyps im Boronatrocalcit durch die Analyse nachwies, und aus der jetzt gemachten Beobachtung, dass eine von Herrn Dr

---

stelle. Eine von Rammelsberg's Kalkbestimmungen ergab 13,55 Proc. CaO, nach Abzug des als Glauberit vorhandenen

Berechnung nach $NaO,2CaO,6BO^3$, 18 HO Rammelsberg		Berechn. nach $NaO,2CaO,5BO^3$ 15 HO Haw u. Kraut		Gefunden Rammelsberg	Kraut 1. Iquique	Kraut 2. Afrika
NaO	6,79	NaO	7,82	7,31 †)	7,72	7,5
2 CaO	12,26	2 CaO	14,12	13,13	14,39	13,4
6 BO^3	45,63	5 BO^3	44,01	43,70	42,48	45,7
18 HO	35,32	15 HO	34,65	35,67	35,51	33,5

†) Nämlich 6,67 Proc. NaO und 0,83 KO.

Von diesen Analysen sagt Lunge aus, die von Rammelsberg gebe 4,06 Proc. BO^3 zu viel für meine Formel, 4,14 Proc. zu wenig für RO, 2 BO^3; meine zweite Analyse gebe 4,49 Proc. BO^3 zu viel für meine Formel, 3,96 Proc. zu wenig für RO, 2 BO^3. Nun fand ich aber, dass 100 Th. Boronatrocalcit neutralisirten:

Von Iquique Abzüglich der Beimengen		Von Afrika	Von Iquique, andere Sendungen. Einschliesslich der Beimengungen			
29,78—30,29		30,29	28,64	28,78	28,02	28,27 Th. SO^3

Die Rechnung verlangt für die Formel von

Rammelsberg	Lunge	Haw u. Kraut
26,17	26,29	30,26 Th. SO^3.

Lunge erbetene Probe seines „gereinigten“ Boronatrocalcits *) neben 6,7 Proc. Kochsalz etwa 4,7 Proc. schwefelsaures Natron, aber weder Gyps noch Glauberit enthielt, den Schluss ziehen zu müssen, dass ursprünglich im Boronatrocalcit Glaubersalz vorkommt, welches sich dann mit dem borsauren Kalk desselben in Glauberit, endlich in Gyps umsetzt. Hierbei wird also das Mineral natronreicher werden, und der Theil des Natrons, welcher keinen Kalk zur Bildung des Doppelsalzes mehr vorfindet, mag mit einem Theil der Borsäure fortgeführt werden, um beim Zusammentreffen mit Kalksalzen wieder Boronatrocalcit zu bilden. Aber nach allen Regeln der Naturwissenschaft wird man annehmen müssen, dass ein Mineral von der charakteristischen Form des Boronatrocalcits auch eine bestimmte Zusammensetzung besitzt, deren nothwendiges Resultat eben diese Form ist.

*) 100 Theile des von Lunge mir übersandten Boronatrocalcits neutralisirten (durch Kochen mit Salmiak u. s. w.) 23,27 Th. SO^3, entsprechend 88,54 Th. der borsauren Verbindung mit Zugrundelegung von Lunge's Formel. Ferner wurden gefunden: Wasser 35,96 Proc. (von dem in drei Stunden bei 100° 17,60 Proc., in 118 Stunden bei 100° 24,17 Proc. fortgingen), Kalk 11,24, 11,30 und 11,32 Proc., Magnesia 0,13 und 0,17 Procent, Natron durch Bestimmung mit Flussäure 11,61 und 11,65 Proc., Chlor 4,08 Proc.; die Schwefelsäure wurde erst nach Verbrauch der kleinen mir übersandten Menge Substanz bemerkt: Salpetersäure, Mangan, Sand waren in unbestimmbaren Mengen, Kali war nicht vorhanden. Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung in 100 Theilen:

88,54 Th.	Boronatrocalcit mit 11,51 CaO (gefunden, einschliesslich der MgO : 11,57 CaO) und 5,15 NaO	
6,72 „	Kochsalz, entsprechend	3,89 „
4,74 „	NaO, SO^3 mit	2,07 „
100,00		11,01 NaO (Gefunden 11,63 %).

Gerichtlich-chemischer Nachweis einer Vergiftung mit Canthariden;

von

August Husemann.

In einem der grösseren Orte des bündnerischen Thales Prättigau wurde zu Anfang dieses Jahres ein Tanzfest abgehalten, bei dem von den Anwesenden beiderlei Geschlechts in ziemlich reichlicher Weise ein süsser Liqueur genossen wurde, welchen der Wirth eigens für diese Gelegenheit von einem wegen mehrfach betriebener Quacksalberei nicht gerade im besten Rufe stehenden Individuum hatte anfertigen lassen. Am folgenden Tage waren mehre der Theilnehmer genöthigt, den Arzt der Thalschaft in Anspruch zu nehmen. Diesem fiel die Gleichheit ihrer Krankheitserscheinungen auf. Er erfuhr bald, dass bei dem Tanzgelage sonderbare Auftritte vorgekommen waren, so wie dass eine grosse Anzahl der dabei betheiligt gewesenen Personen von den nämlichen Beschwerden, über die seine Patienten klagten, wenn auch in geringerem Grade, heimgesucht würden. Letztere waren von der Art, dass der Verdacht, es möge eine Vergiftung mit Canthariden statt gefunden haben, gerechtfertigt erschien. Es gelang dem Arzte, sich einen kleinen noch vorhandenen Rest des erwähnten süssen Getränkes zu verschaffen, den er nebst einem Bericht über das Vorgefallene dem Sanitätsrath des Cantons einschickte. Von dieser Behörde erhielt ich den Auftrag, die übersandte verdächtige Flüssigkeit auf einen Gehalt an Cantharidin zu prüfen.

Die Flüssigkeit zeigte die Farbe des Rothweins, war vollständig klar, roch stark gewürzhaft und besass einen sehr süssen und aromatischen Geschmack. Ihr Gewicht betrug 5 Unzen. Ich verdampfte 4 Unzen auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz und behandelte den Rückstand wiederholt mit warmem Aether. Die vereinigten filtrirten Aetherauszüge wurden in einem kleinen

Schälchen zur Trockne gebracht und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Das beim Verdunsten des Filtrats Zurückbleibende endlich wurde in sehr wenig absolutem Weingeist gelöst. Einige Tröpfchen dieser Lösung auf einem Objectivgläschen der freiwilligen Verdunstung überlassen, liessen unter dem Mikroskop eine Menge kleiner Oeltröpfchen, aber keine oder doch nur sehr undeutliche Spuren von Krystallen erkennen. Zur Verseifung resp. Verflüchtigung des Oels, welches die Krystallisation etwa vorhandenen Cantharidins nothwendig beeinträchtigen musste, ja ganz verhindern konnte, wurde nun die weingeistige Lösung mit gebrannter Magnesia und etwas Wasser versetzt, unter Umrühren und wiederholter Ersetzung des verdampften Wassers längere Zeit hindurch im Wasserbade erhitzt und endlich eingetrocknet. Die trockne und zerriebene Masse wurde mit wasserfreiem Aether ausgezogen, der beim Verdunsten der filtrirten Auszüge bleibende Rückstand in Chloroform aufgenommen und nach nochmaligem Filtriren und Verdunsten endlich in einer sehr geringen Menge absoluten Weingeistes gelöst. Die so gewonnene Lösung musste das im Untersuchungsobject etwa vorhanden gewesene Cantharidin in einem für den physikalisch-chemischen Nachweis genügenden Zustande der Reinheit enthalten. Sie diente zu folgenden Versuchen:

1. Einige Tropfen wurden zum Zweck mikroskopischer Prüfung auf einem Glasplättchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es zeigten sich einige feine, rechtwinkelig vierseitige verlängerte Täfelchen, welche die vollkommenste Aehnlichkeit mit den Krystallen besassen, die bei einer Gegenprobe aus einer sehr verdünnten weingeistigen Cantharidinlösung erhalten waren.

2. Etwa die Hälfte der Lösung wurde auf einem Uhrgläschen verdampft und der Rückstand für die Ebolische Probe verwandt. Er wurde zu dem Zwecke mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit bis zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz eines

kleinen Stückchens zweifach-chromsauren Kalis entstand unter heftigem Schäumen eine lebhaft hellgrüne Masse von ganz der nämlichen Beschaffenheit, wie sie ein mit reinem Cantharidin angestellter Gegenversuch lieferte.

3. Der Rest der Lösung diente zur physiologischen Prüfung. Ich tränkte damit ein Stückchen Fliesspapier von der Grösse eines Viertelquadratzolls und applicirte es darauf der inneren Seite meiner Unterlippe. Nach einer Viertelstunde wurde es entfernt, anscheinend ohne irgend welche Wirkung hervorgebracht zu haben. Als eine solche auch nach Verlauf von einer Stunde nicht eingetreten war, glaubte ich bereits, das Resultat als ein negatives betrachten zu müssen. Aber zwei bis dritthalb Stunden nach Beendigung des Versuches stellte sich ein Gefühl von Schrinnen ein und ehe eine weitere Stunde verflossen war, hatten sich zwei über erbsengrosse und mit wässeriger Flüssigkeit gefüllte Bläschen gebildet. Die wunde Stelle war erst nach fünf Tagen wieder völlig geheilt.

Auf Grund dieser Versuche hielt ich mich berechtigt, die Frage des Sanitätsraths dahin zu beantworten, dass die fragliche Flüssigkeit unzweifelhaft Cantharidin enthalten habe, wenn auch nur in geringer, vielleicht kaum mehr als $^1/_2$ Milligramm betragender Menge.

Die Veröffentlichung dieses Falles glaubte ich besonders deshalb nicht unterlassen zu sollen, weil er zeigt in wie ausserordentlich geringer Quantität das Cantharidin noch mit Sicherheit nachgewiesen werden kann und weil er ausserdem die Angaben über die physiologischen Wirkungen dieses Körpers vervollständigt. Nach Versuchen von Robiquet soll $^1/_{100}$ Gran Cantharidin in weingeistiger Lösung auf die Unterlippe gebracht, schon innerhalb einer Viertelstunde Bläschen erzeugen. Im vorliegenden Falle trat aber die Bläschenbildung erst nach 3 bis 4 Stunden ein. Freilich mochte auch die Menge des applicirten Cantharidins weniger als $^1/_{200}$ Gran betragen haben.

Zu einer gerichtlichen Verhandlung hat dieser Fall nicht geführt, da das verdächtige Individuum, als es von der Einleitung einer Untersuchung Kunde erhielt, das Weite gesucht hat und bis jetzt verschollen ist.

Chur, im October 1866.

Untersuchung einiger renommirter Münchener Biere.

	I. Bockbier vom Hofbräuhaus.	II. Sommerbier v. Hofbräuhaus.	III. Weissbier v. Hofbräuhaus.	IV. Weisses Bockbier vom Hofbräuhaus.	V. Bockbier vom Spatenbräu. Sedelmayr.	VI. Salvatorbier von Zacherl.	VII. Winterbier des Löwenbräu von Zacherl.
ifisches Gewicht	1,02467	1,0141	1,01288	1,0200	1,02678	1,03327	1,0170
act.....	7,73 %	4,93 %	4,37 %	4,55 %	8,50 %	9,63 %	5,92 %
ohol.....	5,08 „	3,88 „	3,51 „	4,41 „	5,23 „	4,49 „	3,00 „
rgan. Bestand- eile.....	0,28 „	0,23 „	0,15 „	0,18 „	—	—	—
kstoffhaltige Be- standtheile:							
00 Th. Extract..	11,15 „	8,71 „	12,19 „	8,85 „	—	6,99 „	—
00 Th. Bier	0,87 „	0,43 „	0,53 „	0,39 „	—	0,67 „	—
tandtheile der Asche:							
.....	29,31	33,25	24,88	34,68	—	—	29,32
ron.....	1,97	0,45	20,23	4,19	—	—	0,11
rnatrium.....	4,61	6,00	6,56	5,06	—	—	6,00
k	2,34	2,98	2,58	3,14	—	—	6,21
nesia.....	11,87	8,43	0,34	7,77	—	—	7,75
noxyd.....	1,01	0,11	0,47	0,52	—	—	0,84
sphorsäure.....	34,18	32,05	26,57	29,85	—	—	29,28
wefelsäure.....	1,29	2,71	6,05	5,16	—	—	4,84
elsäure	12,43	14,12	7,70	2,86	—	—	8,01
d.....	0,88	0,67	2,30	5,20	—	—	6,27
le	0,94	0,81	0,40	0,65	—	—	0,28

Als das alkoholreichste ergab sich sonach unter den geprüften Bieren das Spatenbockbier mit 5,23 Procent Alkohol, als das extractreichste das Salvatorbier mit 9,63 Procent Extract. Die Aschenmengen wachsen bei den stärkeren und schwereren Bieren nicht proportional dem Alkohol- und dem Extractgehalte, in Folge des Einflusses der unorganischen Bestandtheile des zum Brauen verwendeten Wassers. Ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Phosphorsäuregehalt und dem Stickstoffgehalt, wie es im Getreide existirt, scheint sich für das Bier nicht wohl feststellen zu lassen. Zur Beurtheilung der häufigen Klagen über Verschlechterung des Bieres in der Neuzeit bemerkt Dr. Lermer, dass z. B. Kaiser 1853 im Salvatorbiere 4,6 Proc. Alkohol und 9,5 Proc. Extract fand und Leo im Bockbier von 1842 den Alkoholgehalt zu 3,9 Proc., den Extractgehalt zu 8,5 Proc. Der Vergleich mit obiger Zusammenstellung zeigt, dass in Bezug auf den Gehalt in der erwähnten Zeit keine Verschlechterung eingetreten ist. (*Agronom. Ztg. nach Dr. J. C. Lermer „Zymotechnische Miscellaneen“.*)

C. Hirschberg.

Ueber Volksheilmittel im Orient;

von

Dr. X. Landerer.

Viel Unheil wird im Orient mit dem Theriak, den alle Leute kennen, getrieben, indem in allen Fällen, wo die Leute Schmerzen fühlen, dieselben ihre Zuflucht zu diesem Mittel nehmen. Da sie indess keine Kenntniss seiner Bestandtheile haben und nicht wissen, dass sich darin Opium findet, so werden grosse Dosen davon genommen und auch den Kindern gegeben. Dieses *Theriak* genannte Medicament wird von den Kleinhändlern von Haus zu Haus herumgeschleppt und in allen Theilen Kleinasiens, auf allen Inseln des griechischen und türkischen

Archipelagus findet sich bei den Bewohnern Theriak in kleinen blechernen Büchsen.

Ein anderes Mittel, das in Griechenland als schmerzstillend in hohem Rufe steht, sind die hier sogenannten *Skolekia*, auf deutsch Erdwürmer genannt. Dieses sind die *Millepedes*, *Onisci Aselli*. Um dieselben zu verschlucken, werden sie in Zibeben (*Uva passa majoris*) hinein gethan und dann eingenommen.

Zu den lästigsten Krankheiten für die daran leidenden Kinder und deren Eltern gehört im Oriente die *Crusta lactea*, die in *Serpigo* ausartet. In Folge von Hausmitteln, die oft sehr schädlich wirken, durch Abtreibung und durch die schnelle Unterdrückung dieser Secretion gehen viele Kinder an *Hydrocephalus acutus* zu Grunde. Eine Menge von Mitteln steht gegen diese Hautkrankheit in Ruf. Sehr interessant ist es jedoch und einer genaueren Untersuchung werth, wie und auf welche Weise ein Volksheilmittel wunderkräftig wirkt, das die Leute *Ampelo — Kladochorton* nennen, auf deutsch Weinbergskraut. Diese Pflanze umwindet die *Pistacia Terebinthus* und wird bei der Sammlung der Blätter letztgenannter Pflanze, ohne darauf zu achten, mit eingesammelt. Man wendet sie entweder in Abkochung oder auch zu Waschungen der vom Ausschlage befallenen Organe an und die Wirkung ist ausgezeichnet. Diese Pflanze ist *Cuscuta monogyna*. Als Heilmittel war dieselbe schon in den ältesten Zeiten von den Griechen gekannt und angewendet. Theophrast und Plinius nannten sie *Kaditas*, auch *Podagra Angina Lini*, indem sie den Lein umwickelt und erstickt. Diese Species von *Cuscuta* nannten die Alten *Linodesmon*. Eine andere Cuscuta-Species kommt auf dem *Saturey* (von den Alten *Thymbra* genannt) vor und hiess *Cuscuta Epithymum* oder *Epithymbrum*, oder auch *Androsaces* bei Dioscorides. Der Name *Cuscuta* stammt aus dem Arabischen von *Kechout* und der Name *Katutas* des Theophrast vom Zeitworte κατόειν, anheften, in Bezug

auf das schlingende und schmarotzende Wachsthum der Pflanze.

Aus sehr gesättigten Absuden dieser Pflanze bereitete ich mit Zucker einen Syrup und dieser bewirkte in mehreren Fällen solcher an *Crusta lactea* im heftigsten Grade leidender Kinder die Heilung dieses Ausschlages, ohne je üble Nachwirkung gehabt zu haben.

Ueber kupferhaltige Confitüren;

von

Demselben.

Die Griechen und alle Orientalen sind bekanntlich grosse Freunde von süssen Getränken, Scherbets genannt. Als solche sind Lösungen von Syrups aus Veilchen, Kirschen, Weichseln, aus den Früchten von *Cornus mascula* u. s. w. im täglichen Gebrauch. Bosas nennt man säuerliche Getränke aus Syrup von Citronen, Orangen u. s. w. Ausserdem bereitet jede Familie und besonders die Zuckerbäcker eine Menge Confitüren aus Mastix, Mandeln, Pistazien, Rosenblättern, Conserven aus Quitten etc. Eine sehr beliebte und wohlschmeckende Confitüre wird aus den kleinen, noch unreifen Citronen auf folgende Art bereitet. Die Citronen werden mittelst eines kleinen Löffels oder Messers ausgehöhlt und sodann in Wasser gelegt, um sie des bittern Stoffes zu berauben. Um jedoch den kleinen Früchten eine schöne grüne Farbe zu geben, lösen sowohl die Familien als auch die Zuckerbäcker *Alogopetra*, d. i. Pferdestein oder *Cuprum sulfuricum* in dem Wasser auf, wodurch die Früchte mit dem Kupfersalze imprägnirt werden. Es ist anzunehmen, dass die Leute von der Schädlichkeit dieses Salzes keine Ahnung haben; die Folgen des Genusses solcher Confitüren äussern sich aber durch Erbrechen und Leibschmerzen. Aehnliche Kupfervergiftungen ereignen sich auf den Genuss von Cappern, indem man auch diese, um ihnen eine schöne grüne Farbe zu geben, mit Kupfervitriol imprägnirt. Beide Kupfervergiftungen kommen im Orient, namentlich in der Türkei, sehr häufig vor und sollen oft sogar tödtlich verlaufen. In letzter Zeit wurde ich mit der Untersuchung einer solchen Citronen-Confitüre beauftragt und es hielt nicht schwer, die Gegenwart des Kupfers darin zu entdecken.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Mittheilungen über die Einwirkung des Gypses auf die Vegetation der Kleepflanze;

nach Versuchen des

Dr. Kreuzhage in Braunschweig *).

Herr Dr. Kühn macht darüber folgende Mittheilungen.

Die erste Verbreitung des Gypses als Düngemittel geschah, nach Thaer, durch den Pastor Meyer zu Kupferzell im Hohenlóheschen, dessen 1765 erschienene Schrift allgemeines Aufsehen erregte. Meyer war selbst seinerseits durch den Grafen Schulenburg auf Hehlen auf die Wirkungen aufmerksam gemacht worden, welche auf dem Gute Niedek bei Göttingen durch Gypsdüngung erzielt worden waren. Trotz des heftigen Widerstreitens verbreitete sich die Anwendung des Gypses mit rapider Schnelligkeit über Deutschland, die Schweiz, Frankreich, England und Amerika, nach welchem letzteren Welttheil der Gyps sogar aus den Brüchen des Montmartre bei Paris bezogen wurde. —

Wie es immer geschieht, so wurde auch der Gyps sehr bald als eine Universalmedicin für alle Felder und Früchte gepriesen, seine Anhänger gingen so weit, zu behaupten, er könne jeden anderen Dünger ersetzen. Die Reaction hierauf blieb nicht aus und wurde noch im vorigen Jahrhundert durch umfassende Versuche constatirt,

*) Separatabdruck aus den Mittheilungen des Vereins für Land- und Forstwirthschaft im Herzogthume Braunschweig. Eingesandt durch Herrn C. R. Hirschberg.

so beweisen sie ebenfalls die Nichtigkeit einer andern früher von Boussingault selbst in Gemeinschaft mit Dumas vertheidigten Theorie, nach welcher der Schwefel des Gypses und dessen vermehrte Aufnahme die guten Wirkungen herbeiführen solle. Diese Theorie fusst auf der Annahme, dass die Leguminosen mehr Schwefel enthalten sollten, als die Cerealien, und es scheint in der That nichts plausibler, als dass die vermehrte Zufuhr von Schwefel diese besonders schwefelbedürftigen Pflanzen in ihrem Wachsthume begünstigen müsse. Mit dem Nachweise, dass die Leguminosen nicht mehr Schwefel enthalten als andere Pflanzen, verlor natürlich jene Theorie ihren Boden, wir haben gesehen, dass die Versuche Boussingault's sie auch von anderer Seite her widerlegten. Boussingault schliesst noch im Jahre 1851 das Capitel Gyps in seine *Économie rurale*, mit dem Anspruche, dass allem Anscheine nach die Wirkung unseres Stoffes auf der Zufuhr von Kalk beruhe, er ist übrigens weit entfernt, die Frage als gelöst zu betrachten.

Von anderer Seite trat Liebig an diese Frage heran, er suchte die Wirkung des Gypses aus einem indirecten Einflusse desselben auf die Vegetation zu erklären und fand die Antwort in dem bekannten Versuche Spatzier's. Spatzier hatte in ein mit Pferdemist gut gedüngtes Gartenbeet Erbsen und Bohnen gepflanzt, das Beet eine Linie hoch mit Gyps bestreut und überdacht. Während vor Beginn des Versuches weder die Erde noch der Gyps kohlensaure Salze enthielten, fand sich nach Wochen der grösste Theil des auf der Oberfläche verstreuten Gypses in kohlensauren Kalk verwandelt und noch in der Tiefe von $^1/_2$ Fuss liess sich in der Erde selbst kohlensaurer Kalk nachweisen. Die Wirkung des Gypses sollte nun vornehmlich darin liegen, dass er, der ja aus schwefelsaurem Kalk besteht, sich mit den kohlensaurem Ammoniak des Bodens, respective mit dem im Regenwasser zugeführten kohlensauren Ammoniak in kohlensauren Kalk und in schwefelsaures Ammoniak umsetzt, welche beiden

Körper durch die Pflanze aufgenommen würden, und diese Erklärung galt längere Zeit als die richtige. Sie wurde dann noch dahin modificirt, dass das durch die Gypsung gebildete schwefelsaure Ammoniak nicht allein als directer, Stickstoff zuführender Nährstoff wirke, vielmehr wurde das Hauptgewicht gelegt „auf die Entstehung gerade von schwefelsaurem Ammoniak", einem Salze, dessen Lösung wesentlich zur Verbreitung und Aufschliessung sämmtlicher mineralischer Nahrungsmittel, namentlich der phosphorsauren Alkalien und alkalischen Erden beitrage. Es wurde also die Wirkung des Gypses nunmehr dahin definirt, dass die durch ihn eingeleitete Bildung von schwefelsaurem Ammoniak eine vermehrte Zufuhr von Aschenbestandtheilen und somit eine reichlichere Ernährung der Kleepflanze bedinge, seine Wirkung war, der Hauptsache nach, eine indirecte. Zur Bestätigung dieser bald ziemlich allgemein recipirten Theorie wurden auch Versuche angestellt, von denen hier nur der des Dr. Pincus erwähnt wird, dessen Resultat der Versuchsansteller in folgende Sätze zusammenfasst: Durch Düngung des Klees mit schwefelsauren Salzen, Gyps oder Bittersalz, wird den Pflanzen ein kräftiger Impuls zu einer üppigen Entwickelung gegeben. Eine wirkliche Vermehrung der Ernte an festen und nährenden Bestandtheilen ist durch diese Art der Düngung nur dann möglich, wenn in der Ackerkrume oder wenigstens in einem leicht von den Pflanzenwurzeln zu durchdringenden, warmen, lockeren Untergrund diejenige Menge unorganischer Bestandtheile enthalten ist, die einer üppigen Vegetation entspricht. Das Gypsen nutzt daher nur auf einem im Uebrigen auch fruchtbaren oder wenigstens nicht erschöpften Boden.

Pincus hatte bei seinen Versuchen nicht bloss mit Gyps, sondern auch mit den schwefelsauren Salzen der Magnesia gedüngt, daraus, dass beide schwefelsauren Salze zur Wirkung gelangt waren, ohne dass entweder Kalk oder Magnesia sich in dem gedüngten Klee in

„4) Der Gyps in seiner Verbindung als schwefelsaurer Kalk, nicht einer seiner Bestandtheile allein, weder der Kalk noch die Schwefelsäure ruft die üppigere Vegetation des Klees hervor, denn jene Bestandtheile in anderer Verbindung einzeln dem Boden in reichlicherer Menge zugeführt zeigen sich wirkungslos. Der günstige Einfluss des Gypses erstreckt sich mehr oder weniger auf sämmtliche Pflanzenorgane, wenn auch eine bevorzugte Stengelbildung nicht ganz abgeleugnet werden kann."

„5) Der Gyps ist kein Nahrungsmittel im gewöhnlichen Sinne des Wortes, denn die unter seinem Einflusse gewachsenen Pflanzen haben der Analyse nach ihre üppigere Vegetation weder einer entsprechend vermehrten Kalk- noch Schwefelsäureaufnahme zu verdanken, wohl aber einer vermehrten Zufuhr sämmtlicher mineralischer Nahrungsmittel. Diese muss also der Gyps als Lösungs-, Aufschliessungs- und Verbreitungsmittel derselben bewirken, er muss wirkungslos bleiben, wo sie im Boden ungenügend vorhanden sind, wo der Boden erschöpft ist."

„6) Einseitige Düngung, d. h. künstliche Vermehrung eines zur Pflanzennahrung dienenden Mineralbestandtheils des Bodens begünstigt die gleichmässig kräftigere Entwickelung der auf diesem wachsenden Pflanzen nicht*), scheint aber auf die bevorzugte Ausbildung einzelner Organe derselben, sei es Blatt, Stengel oder Blüthe hinzuwirken, wie wir das auf den mit Alkalisalzen, namentlich mit schwefelsaurem Kali gedünkten Parcellen schon früher in der augenscheinlich bevorzugten Blattbildung zu beobachten Gelegenheit hatten, und auch jetzt aus

*) Es versteht sich, dass hier nur von einem solchen Boden die Rede ist, der, wie das zum Versuche gewählte Feld, sämmtliche mineralischen Pflanzennahrungsstoffe in hinreichender Menge und aufnahmsfähiger Form enthält, denn im entgegengesetzten Falle, wo also ein Boden an diesem oder jenem Nahrungsstoffe Mangel hat, wird natürlich die künstliche, selbst einseitig vermehrte Zufuhr der fehlenden Stoffe entsprechend wirksam sein.

dem Ernteresultate schliessen können, denn trotzdem, dass damals die genannten Felder scheinbar das üppigste Aussehen hatten, worin uns entschieden die kräftigere und vermehrte Blattbildung täuschte, haben sie bei weitem den niedrigsten Ertrag gegeben, ein indirecter Beweis, dass die Blätter sich auf Kosten der übrigen Organe, namentlich der nicht so in die Augen fallenden Stengel entwickelt hatten. Auch die Aschenanalysen zeugen für den directen Einfluss der Kalisalze, denn die Asche der damit gedüngten Pflanzen zeigte einen bedeutend höheren Kaligehalt, als die der übrigen, dagegen einen entsprechend geringeren Kalkgehalt, wieder ein deutlicher Beweis, dass Kali und Kalk als Pflanzennahrungsmittel sich bis zu einem gewissen Grade, wenn auch nicht in äquivalenten Verhältnissen vertreten können, ja, dem vorliegenden Resultate nach zu urtheilen, auch Kali und Magnesia, denn mit dem erhöhten Kaligehalt sehen wir jedesmal eine verminderte Magnesiaaufnahme verbunden, allein vielleicht auch ein Beweis, dass diese Vertretung so zu sagen eine unnormale ist, denn mit ihr, war eine ungleichmässige, also unnormale Entwickelung der Pflanzenorgane verbunden. Auch die Bestandtheile der übrigen als Düngemittel angewandten Salze zeigen sich in der jedesmaligen Asche, wenn auch in weit geringerem Verhältnisse als bei den Kalisalzen, vermehrt wieder, eine Erscheinung, welche wohl hinreichend dadurch ihre Erklärung findet, dass eben die betreffend vermehrten Aschenbestandtheile durch die Düngung der Pflanze in reichlicherer Menge und leicht aufnahmsfähiger Form dargeboten waren. Die Asche des gegypsten Klees ist die einzige, welche mit der Zusammensetzung der ungedüngten Pflanzen genau übereinstimmt. Der Gyps allein hat den Ernteertrag wesentlich erhöht; diese Erhöhung des Ertrages ist mit einer vermehrten Aufnahme sämmtlicher mineralischer Pflanzennahrungsmittel eng verbunden, also hat der Gyps letztere vermittelt. Er hat nicht als einseitiges Düngmittel gewirkt, ja überhaupt nicht als Düngmittel im gewöhnlichen Sinne des Wortes."

Besonderes Gewicht ist noch darauf zu legen, dass uns durch den Gyps ein Mittel an die Hand gegeben ist, der Kleepflanze die wichtigsten Nährstoffe gerade in dem Theile des Bodens zur Disposition zu stellen, dem sie hauptsächlich ihre Nahrung entnimmt, und den wir weder mit unseren gewöhnlichen Culturwerkzeugen erreichen, noch durch künstliche Düngmittel bereichern können. Dadurch, dass der Gyps der Absorptionskraft der Ackererde widersteht, gelangt er nicht nur selbst in den Untergrund, wirkt dort zersetzend auf die Mineralbestandtheile und lockert den Boden, sondern er führt auch aus den höher gelegenen Bodenschichten die dort aufgenommenen Zersetzungsproducte den in jene schwer erreichbare Tiefe sich verzweigenden Wurzeln zu. Dieser Einfluss ist, wie gesagt, von grosser Bedeutung, wenn auch freilich aus diesem Versuche mit aller Sicherheit hervorzugehen scheint, dass die Kleepflanze im zweiten Jahre ihres Wachsthums ihre Nahrung keineswegs so ausschliesslich aus dem Untergrunde aufnimmt, sondern dass auch die Ackerkrume einen ganz wesentlichen Antheil an ihrer Ernährung hat. Wie wäre sonst die oben erwähnte Vermehrung des Kali- und Phosphorsäuregehaltes der Pflanzenaschen durch einseitige Düngung zu erklären, da weder Kali noch Phosphorsäure vermöge der Aksorptionskraft des Bodens in den Untergrund gelangen, also nur von den in den obersten Schichten der Ackerkrume befindlichen Wurzeln aufgenommen werden konnten."

„Wirft man einen Blick auf das Resultat der Proteïnsubstanzbestimmungen, so sehen wir, dass auch in dieser Beziehung die mit Gyps gedüngten Pflanzen den ungedüngten am nächsten stehen, ja fast ganz damit übereinstimmen, ein neuer Beweis, dass sich die kräftigere Entwickelung auf alle Organe gleichmässig erstreckt hat, dass die organischen und unorganischen Nährstoffe sich gegenseitig bedingen. Wirklich auffallend vermehrt finden wir die Proteïnsubstanz nur in den mit schwefelsaurer Magnesia und phosphorsaurem Kalke gedüngten Pflanzen.

zwei Erscheinungen, von denen die letztere nach den vielfachen Beobachtungen über die Abhängigkeit zwischen Phosphorsäure und stickstoffhaltigen Verbindungen im Pflanzenleben nichts Auffallendes mehr haben, während die erstere ohne weitere Erklärung nur als Thatsache hingestellt werden kann."

„Was die Wirkung des phosphorsauren Kalkes anbelangt, welcher dem Ernteresultate nächst dem Gypse entschieden am günstigsten auf die Entwickelung des Klees gewirkt hat, also vielleicht zu der Schlussfolgerung Veranlassung geben könnte, dass der Kalk der wesentliche Factor im Gypse sei, so sei hier hervorgehoben, dass derselbe in Form von mit Schwefelsäure aufgeschlossener Knochenkohle zur Anwendung kam, so dass den vorliegenden Schlussfolgerungen nach zu urtheilen, der günstige Erfolg vielleicht weniger auf Rechnung des phosphorsauren Kalks, als des gleichzeitig in dem Superphosphate zugeführten Gypses zu setzen ist. Auch geht schon daraus, dass das ganze Feld erst im Jahre vorher stark gekälkt war, deutlich genug hervor, dass der Kalk nicht das Wirksame des Gypses sein kann, denn die geringe Menge des im Gypse zugeführten Kalkes kann im Vergleich zu der andern Menge nicht in Betracht kommen."

Mittheilung über den botanischen Garten in Breslau im Jahre 1865;

von

Professor Dr. Göppert.

Dem botanischen Garten sind auch im Jahre 1865 viele werthvolle Geschenke verschiedener Art zugekommen, die wir folgenden gütigen Gebern verdanken:

Den Herren Dr. med. et chir. Hodann, Privatdocenten Dr. Auerbach, Candidaten der Philosophie Engler, v. Uechtritz, Director v. Brackel, DDr. phil.

Milde, Stenzel, Professoren DDr. F. Cohn, Römer und Stenzler, Geh. Medicinalrath Prof. Dr. Lebert, Herr Particulier Adler, Kaufmann Hainauer, Neugebauer, Kärger, Wolf, J. Monhaupt, Hutstein, Stadtgerichtsrath Lehmann, den Candidaten der Pharmacie Fitzau, Schack, Fritze, Freede, Martin, Apotheker Müncke, Pohl, Kruppa, Maschke, Otto; Lehrer Hilse, Oberforstmeister v. Pannewitz, Gen.-Lieutenant v. Jacobi Exc. (werthvolle Agaven und Cactus), Frau Regierungsrath Gossow und Frau Hoflieferant Dietrich, sämmtlich in Breslau; Herr Apotheker Oswald und Herr Kaufmann Oswald in Hamburg, Herr Oberförster Cogho, Oberforstmeister Bormann in Hermsdorf u. K., Lehrer Zimmermann in Striegau, Apotheker Knorr in Sommerfeld, Kobbe in Höxter, Herrmann in Nicolai, Sonntag in Wüstewaltersdorf, Wolf sen. et jun. in Bunzlau, Becker, Director des österreichischen Apotheker-Vereins in Wien (Sendung echter Saffranzwiebeln), Dittrich in Prag, Garten-Inspectoren Schwedler in Schlawentzitz, Stoll in Miechowitz, Hofgärtner Fintelmann auf der Pfaueninsel bei Potsdam, Kaufmann Hartmann in Cadowa, Dr. Schneider in Stolpe, Herr Ober-Gärtner Kittel in Eckersdorf, Apotheker und Conservator Peck in Görlitz, Forstmeister John in Winterberg in Böhmen, Director des botanischen Gartens Dr. Ferdinand Müller und Particulier Becker in Melbourne, Professor Ernst in Caraccas, Medicinal-Inspector Dr. Peckolt in Cantogallo in Brasilien, Director Dr. Anderson und Commerzienrath Schiller in Kalkutta, Dr. Leopold Kny von Madeira, Herr Graf von Krockow aus Egypten, Dr. Schweinfurth, Reisender zur Zeit im tropischen Afrika, Director Dr. Regel vom Amur und aus Japan.

Wir bitten um Fortdauer dieser gütigen Berücksichtigung, die wir wohl als einen Beweis der Theilnahme unserer Bestrebungen ansehen dürfen, dem zunächst zu akademischen Unterrichtszwecken bestimmten Garten auch

den Charakter eines zur Verbreitung wissenschaftlicher Erkenntniss dienenden Institutes zu verleihen.

Zur Vermehrung des Pflanzenvorrathes trägt nun auch der Samen- oder Pflanzen-Tauschverkehr bei, welchen die botanischen Gärten Europas, mit Ausnahme Englands, unterhalten, der auch hierbei, unterstützt durch den Inspector des botanischen Gartens, Herrn Nees von Esenbeck, sorgsam unterhalten wird. Zu den 70 bereits gegenseitig verbundenen trat in der letzten Zeit noch Kalkutta; dann Melbourne und Adelaide in Australien, wo ebenfalls ein Deutscher wie in Melbourne, der letzte der berühmten Brüder Schomburg, so eben zum Director des dasigen botanischen Gartens ernannt worden ist.

Unsere Anlagen haben wieder mannigfache Erweiterungen erfahren:

1) Die der Aufstellungen von Früchten, arzneilichen und technischen Producten neben den Mutterpflanzen in den Gewächshäusern, und vom April bis October im Freien: Stämme von Xanthorrhoeen, Fruchtrispen von *Cocos nucifera, Caryota* und *Arenga* im jüngeren Zustande, reife Früchte von *Borassus flabelliformis,* Pandaneen (*Pandanus furcatus*); Zapfen der *Sequoia gigantea, Pinus Lambertiana,* sämmtlicher Gruppen der Proteaceen, Cycadeen, Zapfen von *Stangeria, Ceratozamia, Diocon, Cycas circinnalis*), Sapindaceae, eine ziemlich vollständige Sammlung medicinisch und technisch wichtiger Hölzer des Handels aus der Familie der Cordiaceae, Verbenaceen, Terebinthaceen, Papilionaceen, Cäsalpinien und Mimoseen, zum Theil Geschenke unseres so hoffnungsvollen hochgeschätzten jüngeren Freundes und Schülers Dr. Kabsch, der jüngst in der Schweiz bei wissenschaftlichen Forschungen durch jähen Sturz sein Leben verlor.

2) Die physiologische durch zahlreiche, die Wachsthumsverhältnisse der Bäume erläuternde Exemplare aus Schlesien, dem Böhmerwalde etc. (wie vor allen schon anderweitig beschriebenen Buchenstamm mit Inschrift und Jahreszahl im Innern und den seinem wirklichen Alter

entsprechenden äusseren Holzlagen von Herrn Apotheker Kruppa).

3) Die palaeontologische, eine neue Zierde durch einen schönen 16 Ctr. schweren versteinten Stamm unserer *Araucarites Schrollianus* mit tief in die Masse eingedrungenen Rollsteinchen, aus dem sogenannten versteinten Wald von Radowenz in Böhmen, Geschenk des Herrn Kaufmann Hartmann in Cudowa.

4) Die alpine Partie. Zu den Gruppirungen der Alpenpflanzen nach den Höhenverhältnissen von den Bergalpinen, subnivalen und nivalen Region bis zum Verschwinden der Vegetation, und der des hohen Nordens in beiden Hemisphären, kam noch hinzu eine Anlage dieser zierlichen Gewächse nach natürlichen Familien mit theilweiser Berücksichtigung der geognostischen Unterlage, damit in Verbindung eine Aufstellung von Coniferen in Beziehung auf ihre geographische Verbreitung, welches Moment bekanntlich allen unsern Aufstellungen zu Grunde liegt, da ich es bei der hohen Bedeutung geographischer Studien für alle unsere Verhältnisse und der immer grösseren Ausdehnung des Weltverkehres — auch für eine Aufgabe der botanischen Gärten halte, nach dieser Hinsicht hin die Kenntniss der Pflanzenwelt zu fördern. Meine Herren Collegen Prof. Dr. Schenk in Würzburg und Kerner in Innsbruck haben bereits ähnliche Einrichtungen getroffen, die sich überall leicht ausführen lassen.

5) Eine grössere Ericineen-Partie oder Anlage von Heide- und Moorpflanzen von europäischen, nordamerikanischen und chinesisch-japanischen Arten.

Zu den hier noch nicht vorhandenen Pflanzenfamilien erlangten wir Repräsentanten der *Taccaceae, Xyrideae, Burseraceen, Lardizabaleen, Sauvagesiaceen, Erythroxyleen* doch fehlen von den bis jetzt bekannten 280—290 Familien immer noch an 30, welche freilich mit etwaiger Ausnahme von 10 bis 15 allen anderen botanischen Gärten ebenfalls noch abgehen. Viele systematische, in phy-

logischer, medicinischer und technischer Hinsicht interessante Pflanzen kamen hinzu, von denen wir nur einige als Inhalt unserer Gewächshäuser anführen wollen. Zahlreiche seltenere Orchideen wie *Cattleya Skinneri, Vanda tricolor, Laelia purpurata, Chysis Simminghi, Aerides quinquevulnerum Lindl.* u. m. a., *Dracaena elegans* und *Aubriana Ad. Brongniart, Jonidium Pancherii Ad. Brongniart,* die durch ihre schlauchförmigen Bracteen so interessante *Noronta gujanensis,* die prächtigen Musaceen: *Musa Ensete Bruce,* das grösste krautartige Vegetabil aus Abyssinien, *Strelitzia Nicolai Regel, Strelitzia juncifolia, Urania amazonica,* der Graslilienbaum *Xanthorrhoea arborea* aus Neuholland, Mutterpflanze der *Resina lutea Novi Belgii,* die äusserst seltene *Siphonia elastica,* die Kautschukpflanze Gujana's, Brasiliens, *Castilloa elastica,* die von Mexico, *Paulinia sorbilis,* die Stammpflanze des in neuerer Zeit oft angewendeten *Guaranins,* die Copaivabalsam-Pflanze, *Quassia Simaruba* und Nelkenbaum; *Anacardium occidentale,* dessen Früchte das viel gebrauchte Cardol liefern; *Erythroxylon Coca,* die wohl über Gebühr berühmte Cocapflanze; *Myroxylon Pereira,* peruanische Balsampflanze aus Salvador, die nach Donat und Hanbury allein den Perubalsam liefert, wie endlich festgestellt zu sein scheint; mehrere Cinchonen, deren wir jetzt 10 Arten cultiviren, noch 3 Cycadeen, deren Artenzahl nun 25, fast die Hälfte der bekannten, beträgt, den so giftigen dornigen Manzinellebaum (*Hippomane spinosa L.*), an 20 Palmenarten (im Ganzen jetzt 110 Arten), unter denen die leider nur zu langsam wachsende Palmyra-Palme Ostindiens (*Borassus flabelliformis*), die Catechupalme, kletternden *Calamus*-Arten, deren Frucht das Drachenblut, die Stengel des viel verwendeten Stuhlrohrs, fälschlich Bambusrohr genannt, liefern, *Raphia Ruffia Mart.,* die Sagopalme von Madagascar, *Plectocomia elongata Mart.,* die luftwurzelreiche *Iriartea exorrhiza, Maximiliana regia,* Entdeckungen von Martius, des mit Recht hochgefeierten Monographen dieser Familie.

Wie es uns einst gelang, in Folge der von uns begründeten Obst- und Gartenbau-Section die Cultur von Dracaeneen, Coniferen und Farn hieselbst zu verbreiten, so wollen wir bei dieser Gelegenheit auch die Pflege der hier als Zimmerpflanzen noch wenig gekannten Palmen empfehlen, wozu sie sich eben so gut wie jene eignen und auch an Schönheit weit übertreffen. Chamaedoreen-, Rhapis-, Latanien-, Phoenix-, Chamaerops-Arten verdienen in dieser Hinsicht vor andern genannt zu werden. Um das Interesse, welches sich an viele dieser wie für das Leben der tropischen Völker so bedeutungsvollen Gewächse knüpft, noch zu erhöhen, verweisen wir auf die interessante Schrift unseres berühmten Reisenden und Botaniker's Berthold Seemann über die Palmen, dem so eben das ehrenvolle Amt der Sorge für die im Mai in London zu eröffnende internationale botanisch gärtnerische Ausstellung anvertraut ward.

Beim Eintritt der frostfreien Jahreszeit wird auch der Besuch unserer grösseren Gewächshäuser einschliesslich des Palmenhauses eröffnet werden, worüber ich mir noch nähere Mittheilungen mit Hinweisungen auf ihren Inhalt vorbehalte.

III. Monatsbericht.

Neue Quelle für Wismuth und Tellur.

Das Wismuth ist jetzt so gesucht, besonders zu Porcellan-Lüstrefarben, dass es hoch im Preise gestiegen ist; das Tellur, das in Ungarn und Siebenbürgen mit Golderzen vorkommt, ist eines der seltensten Metalle. D. Forbes, ein Engländer, berichtet nun, dass man in Bolivia, auf $^2/_3$ Höhe des Illimani, des höchsten Berges der Anden, (15,000 Fuss) ein Wismutherz gefunden hat, das 5 Proc. Tellur enthält. Die Gewinnung dürfte freilich mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein, die das Vorkommen in 15,000 Fuss Höhe über dem Meere und eben unterhalb der Grenze des ewigen Schnees bedingt.
(*Bresl. Gewbebl. 1865. No. 10.*) *B.*

Ueber die Constitution des Kupferwismutherzes.

Für dieses Erz sind bis jetzt folgende Formeln aufgestellt worden:

I. $3\,Cu^2S, BiS^3$ (von Kobell);
II. $3\,Cu^2S, BiS^3 + x\,Bi$ (Schneider);
III. $2\,Cu^2S, BiS^3$ (Schenk).

Hilger hatte Gelegenheit, ein Erz dieser Art aus Wittichen im badischen Schwarzwalde zu analysiren. Zunächst constatirte er, dass im Gegensatz zu den Angaben von Schneider metallisches Wismuth dem Mineral nicht beigemengt ist. Zur quantitativen Analyse wurde das Erz in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung dann das Wismuth als ($2\,BiO^3, BiCl^3$), das Kupfer als Rhodanür gefällt. Kobalt war nicht nachzuweisen, dagegen Eisen und geringe Mengen von Blei und Silber. Die Resultate der Analysen waren:

		Spec. Gew. 4,3. (Berechnete Schwefelmenge.)
S =	18,21	—
Cu =	36,91	9,31
Fe =	3,13	1,79
Bi =	41,53	9,58
	99,78	20,68

tionen von W. Moore in Irland angewendet worden. Um die Application dieses Aetzmittels ohne Gefahr auszuführen, trocknet man zunächst die geschwürige Fläche gut ab und befeuchtet dieselbe nach vollbrachter Cauterisation mit etwas Oel. Ebenso hat Granes eine concentrirte Lösung dieses Salzes zum Betupfen schwammiger Schankergeschwüre, eine mehr verdünnte Lösung dagegen zu Injectionen bei Tripper und chronischen Hämorrhagien benutzt. (*Ztschr. für Pharm. Heft 41.*) *B.*

Kupferchlorür.

Die Eigenschaften des Kupferchlorürs sind nach Wöhler kurz folgende:

Die Empfindlichkeit des weissen Kupferchlorürs, sich am Lichte dunkel zu färben, ist besonders an dem in kleinen Tetraëdern krystallisirten Chlorür wahrzunehmen. Sie ist so gross, dass schon nach fünf Minuten die Krystalle im directen Sonnenlichte vollkommen dunkelkupferfarben und metallglänzend werden. Im Sonnenschein betrachtet, könnte man sie für Krystalle von metallischem Kupfer halten. Das Chlorür muss sich dabei zur Verhütung der Oxydation in wässeriger schwefliger Säure befinden. Die Veränderung geht indessen nur an der Oberfläche der Masse vor sich, indem die undurchsichtig gewordenen Krystalle den Zutritt des Lichts zu den darunter liegenden abhalten. Die schweflige Säure ist hierbei ohne Mitwirkung, die Veränderung findet auch unter reinem Wasser statt. Auf das geschmolzene trockne Chlorür dagegen wirkt das Licht nicht. Bei starker Vergrösserung erscheinen die kupferfarbenen Blättchen mit bläulicher Farbe durchscheinend. An der Luft oxydiren sie sich eben so stark wie im farblosen Zustande zu grünem Oxychlorid. In Salzsäure sind sie leicht löslich, Kali fällt daraus gelbes Oxydulhydrat. Wahrscheinlich ist dieser kupferfarbene Körper ein Oxychlorür, entstanden unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff.

Die zweckmässigste Darstellungsweise des krystallinischen Kupferchlorürs besteht darin, dass man Kupfervitriol und Kochsalz zu gleichen Aequivalentgewichten in der eben erforderlichen Menge Wassers auflöst und in diese Lösung schwefligsaures Gas leitet. Das Chlorür scheidet sich als ein aus kleinen Octaëdern bestehendes weisses Krystallpulver ab, das man mit wässeriger schwefliger Säure durch Decantiren auswäscht. Man

kann es nicht ohne Veränderung mit reinem Wasser waschen. Es wird dadurch zuerst gelb und dann hellbraun oder violett. In siedendem Wasser wird es zuerst gelb, dann lebhaft ziegelroth. Auch diese Substanz, die wahrscheinlich ein Oxychlorürhydrat ist, wird in Berührung mit der Luft schon nach kurzer Zeit grün. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXX. 373—374.*) *G.*

Lösung einiger Metalloxyde in schmelzenden kaustischen Alkalien.

Bringt man nach Stan. Meunier's Angabe kleine Mengen von Quecksilberoxyd in geschmolzenes Kali, so löst sich dasselbe mit der grössten Leichtigkeit. Hierbei wird kein Gas entwickelt und bei Reinheit der Substanzen entsteht eine farblose Lösung. Im entgegengesetzten Falle ist dieselbe mehr oder weniger grünlich gefärbt. Die Menge des Quecksilberoxyds, welche sich in einer bestimmten Menge Kali lösen kann, ist sehr beträchtlich, lässt sich aber nicht genau bestimmen, die Masse wird gelblich und nimmt die Consistenz eines dicken Oeles an. Beim Abkühlen färbt sich die Lösung, und durch Waschen mit Wasser erhält man ein Pulver, dessen Farbe und Zusammensetzung von den Umständen des Versuches abhängen. Man kann ein Product von immer gleicher Zusammensetzung erhalten, wenn man wie folgt verfährt: man erhitzt das Kali in einer Silberschale und vor dem völligen Schmelzen setzt man das Quecksilberoxyd in viel geringerer Menge zu als sich darin lösen kann. Bei 400° beginnt die Lösung. Sobald alles Kali geschmolzen ist, ist auch alles Quecksilberoxyd verschwunden. Man hört nun mit dem Erhitzen auf und lässt sehr langsam abkühlen. Unter diesen Umständen erhält man eine braunviolette Masse. Wenn dieselbe vollständig erkaltet ist, behandelt man sie mit so viel Wasser als eben nöthig ist, um das überschüssige Kali zu lösen, und man erhält ein braunviolettes, gemischt mit einem grünvioletten Pulver, welches viel leichter als jenes ist und sich auch deshalb leicht durch Schlämmen von demselben trennen lässt; beide sind Verbindungen von Quecksilberoxyd und Kali, deren Zusammensetzung Meunier indess noch nicht hat bestimmen können. Unter dem Mikroskope zeigt sich die violette Verbindung grösstentheils aus Krystallen bestehend. Die grüne Verbindung ist amorph.

Der violette Körper wird durch fortgesetztes Waschen zersetzt, doch nicht vollständig. Nach vierstündigem Sieden mit destillirtem Wasser enthält er immer noch eine geringe Menge Kali, wegen dieser Zersetzbarkeit ist es schwer, diese Verbindungen von dem anhaftenden Kali zu befreien. Meunier empfiehlt dazu Waschen mit absolutem Alkohol.

Lässt man die geschmolzene Masse tropfenweis in kaltes Wasser fallen, so entsteht ein gelblicher Niederschlag; sehr ähnlich dem gelblichen Quecksilberoxyd. Er ist der grünen Verbindung ähnlich. Dieser Körper entsteht auch, wenn man die Schmelze sehr lange flüssig erhält.

Natron giebt dieselben Erscheinungen. Wismuthoxydul löst sich ebenfalls in schmelzendem Kali oder Natron. Es giebt auch zwei Verbindungen, die viel Kali enthalten und in Form grauweisser krystallinischer Pulver erscheinen. Meunier hält es nicht für unmöglich, auf diese Weise wismuthsaures Kali oder Natron zu erhalten.

Auch Cadmiumoxyd ist in geschmolzenem Kali oder Natron löslich und giebt graue amorphe Verbindungen, welche vielleicht denen des Zinks mit den Alkalien entsprechen. (*Compt. rend. T. 60. — Chem. Centrbl. 1865. 23.*) *B.*

Ueber Bereitung von Quecksilberchlorid.

Die Verwendung des Quecksilberchlorides, des sogenannten Sublimats, welche seit einigen Jahren in so grossartigem Massstabe in der chemischen Technik stattfindet, liess eine leichter ausführbare und eine wohlfeilere Methode der Darstellung desselben, als die Vorschriften, welche die pharmaceutische Chemie für die Bereitung von Sublimat giebt, als wünschenswerth erscheinen. Mit wenigen Ausnahmen wenden die Vorschriften der pharmaceutischen Chemie das Princip der Sublimation, einer im Grossen langwierigen und gesundheitsschädlichen Operation an, die, wenn es sich um die Darstellung eines technischen Präparats handelt, auf eine irgend mögliche Weise, ausgeschlossen werden muss. Das Verfahren auf nassem Wege, welches auf dem Lösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure begründet und in der That das in den meisten chemischen Fabriken zur Darstellung des Quecksilberchlorids und zwar mit Erfolg angewendete ist,

hat aber auch seine Schattenseite. Die Schattenseite dieser Methode ist eine Folge des Umstandes, dass der Darstellung des Quecksilberchlorids die des Oxydes vorangehen muss, und das Quecksilberoxyd lässt sich im Grossen nur mit Aufopferung grosser Mengen Salpetersäure bereiten. Lässt sich die Anwendung der letzteren, mit welcher unangenehme Arbeiten, wie Mischen des erhaltenen Quecksilbernitrats mit Quecksilber und Erhitzen des Gemenges verknüpft sind, umgehen, so ist für die Darstellung des Quecksilberchlorids schon viel gewonnen. Rudolph Wagner schlägt deshalb folgende Methode vor, die sich darauf gründet:

1) dass beim Erhitzen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure bis zum völligen Verschwinden des Quecksilbers neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd sich bildet, welches in 100 Th. aus 73 Th. Quecksilberoxyd und 27 Th. Schwefelsäure besteht. Die dabei sich bildende schweflige Säure dient, wie unten angegeben werden wird, zur Darstellung von Quecksilberchlorür oder zur Bereitung von schwefligsaurem Kalk oder von unterschwefligsaurem Natron.

2) dass beim Behandeln von neutralem schwefelsauren Quecksilberoxyd mit einem grossen Ueberschuss siedenden Wassers dieses Salz in ein basisches Salz (sog. Mineralturpeth), das in 100 Th. aus 90 Th. Quecksilberoxyd und 10 Th. Schwefelsäure besteht, zerfällt;

3) dass neutrales wie basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd durch Salzsäure vollständig zersetzt werden in Quecksilberchlorid und in freie Schwefelsäure. Bei der neuen Methode der Quecksilberchloridbereitung ist mithin das in der Salzsäure aufzulösende — mit Hülfe von Salpetersäure dargestellte — Quecksilberoxyd durch das basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd ersetzt;

4) die durch die Operationen 2 und 3 erhaltenen sauren und quecksilberhaltigen Flüssigkeiten werden auf geeignete Weise verwendet, am rationellsten, wenn es der Modus der Wärmeproduction in der Fabrik gestattet, in der Art, dass man die Flüssigkeit wieder in concentrirte Schwefelsäure überführt und von Neuem zum Auflösen von Quecksilber anwendet. Auch lässt sich das schwefelsaure Quecksilberoxyd mittelst Baryt fällen, und aus dem aus Quecksilberoxyd und Barytweiss bestehenden Niederschlage das Quecksilberoxyd durch Salzsäure ausziehen;

5) die sich durch die Operation 1 entwickelnde schweflige Säure wird entweder sofort verwendet oder in

einem Gasometer aufgefangen, welcher dieselbe Einrichtung hat wie das Chlorgasometer der Papierfabriken. Die schweflige Säure wird entweder zur Darstellung von Calomel (nach Wöhler's Methode) verwendet, oder zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron, schwefligsaurem Ammoniak oder zum Zersetzen von Schwefelwasserstoff. Die vortheilhafte Verwendung der schwefligen Säure zum Zersetzen des Schwefelwasserstoffs, der bei so vielen Processen massenhaft als Nebenproduct auftritt, ist in England schon längst gebräuchlich.

Die zuerst von Berzelius beobachtete Eigenschaft des Chlormagniums, in wässeriger Lösung Quecksilberoxyd beim Erhitzen zu lösen, (55,5 Th. Chlormagnium lösen 108 Th. Quecksilberoxyd) um unter Abscheidung von Magnesia 135,5 Th. Quecksilberchlorid zu bilden, welche später von H. Rose zur Trennung der Magnesia von den Alkalien anzuwenden vorgeschlagen wurde, lässt sich demnach auch zur Darstellung des Sublimats im Grossen verwenden. Durch Fällen aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Aetznatron erhaltenes und gut ausgewaschenes gelbes Quecksilberoxyd löst sich schon in der Kälte sofort in einer Chlormagnesiumlösung, wobei die entsprechende Menge Magnesia gefällt wird. Die chlormagniumhaltigen Flüssigkeiten, die bei der Verarbeitung des Carnallits erhalten werden, können demnach zur Quecksilberchloridbereitung dienen. Man kann das Quecksilberoxyd ohne Weiteres in einer Carnallitlösung durch Erhitzen lösen und die von der abgeschiedenen Magnesia durch Absetzenlassen getrennte Flüssigkeit verwenden, wenn das Quecksilberchlorid zu gewissen technischen Zwecken wie zum Imprägniren von Schwellen dienen soll, in welchem Falle eine Verunreinigung mit Chlorkalium nicht nachtheilig ist. Die durch Abdampfen der mit Quecksilberoxyd gesättigten Flüssigkeit erhaltene trockene Salzmasse, aus 78,7 Th. Quecksilberchlorid und aus 21,3 Th. Chlorkalium bestehend, kann eben so gut wie das reine Quecksilberoxyd zur Darstellung der von Rammelsberg zuerst dargestellten Rosanilinsalze Verwendung finden. (*Polyt. Notizbl.* 1865. *11.*) *B*

Umwandlung von Calomel in Sublimat.

Sogenannte Lang'sche Pillen, welche Calomel enthalten und längere Zeit aufbewahrt waren, zeigten bei einer

genaueren, von A. Claus ausgeführten Untersuchung, dass sich der grösste Theil des Calomels in Sublimat und metallisches Quecksilber umgesetzt hatte, von denen man letzteres ganz leicht, schon mit einer einfachen Loupe, in Gestalt kleiner Tröpfchen erkennen konnte. Hiernach kann also Calomel unter gewissen Umständen bei langem Aufbewahren freiwillig in Quecksilber und Sublimat zerfallen und Anlass zu Vergiftungen geben, welche in dem Falle, der Gelegenheit zu dieser Beobachtung geboten hatte, in der That eingetreten war. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 212.*) *G*

Quecksilbersulfid löslich in Schwefelammonium.

A. Claus hat bei Gelegenheit einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gefunden, dass frisch gefälltes reines Schwefelquecksilber stets zu einem geringen Theile in Schwefelammonium löslich ist. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder gefällt und ertheilt dem gleichzeitig mit fallenden Schwefel eine graue, schmutziggelbliche Färbung, die leicht zur Verwechselung mit Schwefelarsen Veranlassung geben kann, indem diese Niederschläge beim Schmelzen mit Soda und Cyankalium im Kohlensäurestrom schwarze Spiegel liefern. Die Spiegel rühren aber von Schwefelquecksilber her, die sich von Arnenspiegeln, durch die tiefer schwarze Farbe, durch ihr Verhalten beim Erhitzen, durch die Unlöslichkeit in Salpetersäure und durch die Amalgamirung eines in die Königswasserlösung gelegten Kupfer- oder Goldblättchens leicht unterscheiden lassen. Dass nicht metallisches Quecksilber, sondern Schwefelquecksilber sublimirt, hat seinen Grund lediglich in der überschüssigen Menge freien Schwefels. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 209—211.*) *G.*

Ueber Schwefelquecksilber und einige Sulfosalze.

Die Resultate einer ausführlichen Arbeit von C. Barod in Kopenhagen über Schwefelquecksilber und einige Sulfosalze sind in Folgendem enthalten:

1) Der schwarze Niederschlag, welchen die Quecksilberoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff oder farbosen Schwefelammonium (H^4NS) geben, ist keine selbstständige Verbindung, Hg^2S, sondern ein mechanisches Gemenge von Quecksilber und Quecksibersulfid.

2) Dieser schwarze Niederschlag widersteht daher

auch nicht der Salpetersäure. Durch Behandlung damit wird das freie Quecksilber wie gewöhnlich oxydirt, also nach den Umständen zu salpetersaurem Quecksilberoxydul oder zu salpetersaurem Quecksilberoxyd, und im letzten Falle wird der ganze Niederschlag in salpetersaures Quecksilberoxysulfid $2\,HgS, HgO, NO^5$, welches ungelöst bleibt, und salpetersaures Quecksilberoxyd, welches sich löst, umgebildet.

3) Das salpetersaure Quecksilberoxysulfid, auch auf anderen Wegen gebildet, ist beinahe unlöslich in Salpetersäure. Von Salzsäure wird es sogleich in gelbes Quecksilbersulfochlorid, welches mehr Schwefelquecksilber als $HgCl + 2\,HgS$ enthält, umgebildet, aber durch Erwärmung damit wird es ganz zersetzt und unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure gelöst. — Von mittelstarker Schwefelsäure wird es einfach in weisses schwefelsaures Quecksilberoxysulfid $2\,HgS, HgO, SO^3$ umgebildet. Von Schwefelsäure von 1,84 wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Quecksilberoxyd zersetzt.

4) Das schwarze Quecksilbersulfid ist unter gewöhnlichen Umständen in Salpetersäure unlöslich und wird auch nicht auf eine sichtbare Weise davon angegriffen. Aber durch lange fortgesetzte Behandlung damit in der Wärme wird es zuletzt in weisses salpetersaures Quecksilberoxysulfid, welches ungelöst bleibt, und in Schwefelsäure, die sich neben einer Spur von Quecksilber löst, umgebildet.

5) Das Quecksilbersulfid ist in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium unlöslich. In Schwefelnatrium gelöst kann es daher auch durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Hieraus folgt:

Wenn man in der Analyse einen Schwefelwasserstoffniederschlag erhalten und sich durch eine vorläufige Prüfung mit Schwefelammonium überzeugt hat, dass derselbe nur die in Schwefelammonium unlöslichen Stoffe: Schwefelquecksilber, -silber, -kupfer enthalten kann, so kann man nicht das Quecksilber durch einfache Behandlung mit Salpetersäure von den übrigen trennen, sofern es als Oxydul anwesend war, also zum Theil als freies Quecksilber in dem Schwefelwasserstoffniederschlage enthalten ist. Um die Methode mit Salpetersäure anzuwenden, muss alles Quecksilber an Schwefel gebunden sein. Diese Bedingung wird erfüllt sein, wenn die gegebene Lösung das Quecksilber nur als Oxyd enthält, also mit Salzsäure

keinen Niederschlag von Quecksilberchlorür giebt; oder wenn sie vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff mit Salzsäure gefällt und filtrirt wird; oder wenn der Schwefelwasserstoffniederschlag mit gelbem Schwefelammonium erwärmt wird, ehe er mit Salpetersäure behandelt wird, denn dadurch wird das freie Quecksilber in Schwefelquecksilber umgebildet. Die bekannte analytische Methode, den Schwefelwasserstoffniederschlag mit gelbem Schwefelammonium zu behandeln, ist daher nach Barfoed als der richtige Weg der Analyse bezeichnet worden. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 93. 4.*) *B.*

Auffindung neuer Erzgänge bei Annaberg, Königreich Sachsen.

Man hat, wie das „Dr. J." meldet, in der Nähe des neuen Chemnitz-Annaberger Bahnhofs reiche Erzgänge angefahren. Dieselben bestehen aus Wismuth-, Kobalt-, Rothgiltig- und Glaserz. Um die Wichtigkeit dieses Fundes darzuthun, fügen wir die Bemerkung bei, dass das Wismuth in hohem Preise steht und jetzt für den Centner 400 Thlr., oft bis 800 Thlr. bezahlt werden und das Kobalterz sehr gesucht und auch ziemlich theuer ist. Das Rothgiltigerz enthält bis 80 Proc. des feinsten weichen Silbers, während das Glaserz um ein wenig geringeres, spröderes und härteres Silber (etwa auch 60 bis 80 Proc.) liefert. Bei der grossen Mächtigkeit und Reichhaltigkeit der angebrochenen Erzgänge und der geringen Teufe der Grube (35 Lachter) steht für die nächste Zeit eine bedeutende Ausbeute aus derselben in Aussicht. (*Magdeb. Presse. 1865. 137.*) *B.*

Verfahren, gelb oder schwarz angelaufene Silbermünzen und Medaillen, wie auch Silbergeräthschaften augenblicklich wieder zu reinigen.

Nach Münzwardein Rössler hält man sich hierzu einige Unzen einer mässig concentrirten Cyankaliumlösung in einem Fläschchen vorräthig, ein Quantum, was für längere Zeit ausreicht. Bei der Reinigung von Münzen, Medaillen und kleineren Gegenständen stellt man drei Gläser neben einander, wovon das eine mit Cyankalium, die beiden anderen mit destillirtem Wasser gefüllt sind. Hierauf taucht man die mittelst einer messingnen Pincette oder Zange erfassten Gegenstände einzeln in die Cyan-

kaliumlösung; wie durch einen Zauber sieht man da den schmutzig-gelben oder bräunlichen Ueberzug auf denselben verschwinden. Dann spült man die Gegenstände rasch im zweiten und dritten Glase ab und trocknet sie schliesslich mit einem leinenen Tuche ab. An grösseren Gegenständen, wie z. B. an Löffeln, Kannen, Leuchtern u. dergl. benetzt man die gelb gewordenen Stellen mittels eines kleinen mit der Cyankaliumlösung getränkten Pinsels oder baumwollenen Bäuschchens. Das Verfahren findet in gleicher Weise auch auf vergoldete Gegenstände Anwendung. (*Polyt. Notizbl. 1865. 16.*) *B.*

Ueber eine neue Silbertitrirmethode.

Zu dieser Methode wendet H. Vogel Jodkalium als Fällungsmittel und als Indicator salpetrige Säure haltige Salpetersäure und Stärke an. Mischt man eine Silberlösung mit salpetriger Salpetersäure und Stärkelösung, so entsteht auf Zusatz von Jodkalium ein Niederschlag von Jodsilber, und gleichzeitig wird die Flüssigkeit durch Bildung von Jodstärke blau. Diese Färbung verschwindet jedoch, so lange noch die geringste Spur Silberlösung in Ueberschuss vorhanden ist, beim Schütteln augenblicklich; erst wenn man den Punct erreicht hat, wo das Silber ausgefällt ist, färbt ein einziger überschüssiger Tropfen Jodkaliumlösung die Flüssigkeit dauernd blau oder blaugrün. Es bleibt sich hierbei für das Endresultat völlig gleich, ob die Fällung durch Jod direct oder indirect vor sich geht, denn in allen Fällen wird durch 1 At. Jod 1 At. Silber niedergeschlagen

$$KJ + AgO,NO^5 = KO,NO^5 + AgJ.$$
$$6J + 6(AgO,NO^5) = AgO,JO^5 + 5AgJ.$$

Für die photographische Praxis, wo es hauptsächlich darauf ankommt, den Procentgehalt an Silbernitrat in einer Silberlösung zu erfahren, hat Vogel die Probe folgendermassen eingerichtet:

1) Jodkaliumlösung. 10 Grm. reines trockenes Jodkalium in der Literflasche gelöst, bis zur Marke mit Wasser gefüllt und dann noch 23,4 C.C. Wasser hinzugefügt (1 C.C. = 0,01 Grm. Silber).

2) Salpetrige Säure haltige Salpetersäure. 1 Grm. reiner Eisenvitriol in 1000 Grm. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst. Wird diese Flüssigkeit nach längerer Zeit unbrauchbar, so setzt man wieder einige Bröckchen Eisenvitriol zu.

3) Stärkelösung. 1 Th. Stärke mit 100 Th. Wa-

ser gebrüht, geklärt und auf 100 C.C. 20 Th. reiner pulverisirter Salpeter zugesetzt. Bei der Ausführung nimmt man von der zu prüfenden Silberlösung 1 C.C., setzt 1 C.C. Salpetersäure und 10—12 Tropfen Stärke zu, dann lässt man aus der Bürette mit einiger Vorsicht so lange Jodkalium hinzu, bis die Färbung langsamer verschwindet (bei silberreichen Flüssigkeiten entsteht Anfangs gar keine Färbung, sondern nur gelbes Jodsilber) und schüttelt heftig. Schliesslich genügt ein einziger Tropfen, um eine dauernde blaue oder grüne Färbung hervorzubringen. Die abgelesenen Bürettengrade geben unmittelbar den Silbersalzgehalt von 100 C.C. der Flüssigkeit in Grammen an. Bei starker Silberlösung muss man etwas mehr Stärke zusetzen.

Durch 50 ausgeführte Proben überzeugte sich Vogel, dass diese Methode durch Gehalt an Säure, durch organische Substanzen u. s. w. nicht in ihrer Genauigkeit beeinflusst wird. Nur bei Gegenwart von Substanzen, welche die Jodstärkelösung zerstören, als Quecksilbersalze, Zinnoxydul, arsenige Säure u. s. w., oder die Lösung färben, wie z. B. Kupfer, ist die Methode nicht anwendbar. (*Poggend. Ann. Bd. 124. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 19.*)

B.

Eine neue Methode der Extraction des Goldes aus seinen Erzen.

Nach Crace Calvert löst Chlorwasser mit vielem Sande gemischtes Gold nur unvollständig, wogegen Chlor im Entstehungsmomente dasselbe völlig auflöst. Zu dem Ende wird das fein gepulverte Erz mit 1 Proc. Braunstein oder einem Gemenge von 2 Th. Kochsalz und 2 Th. Braunstein gemengt und in Gefässen mit Doppelböden 2 Stunden lang in Berührung mit Salzsäure, beziehentlich verdünnter Schwefelsäure, gelassen; es wird nun Wasser zugefügt, die erhaltene Lösung mehrmals durch das Erzpulver hindurch filtrirt und schliesslich aus derselben das Kupfer und das Gold durch metallisches Eisen, beziehentlich Eisenvitriol, ausgeschieden. Ist auf Silber Rücksicht zu nehmen, so muss das Chlor aus Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz entwickelt, oder von dem letztern 1 Th. statt 3 Th. genommen werden, damit das Chlorsilber gelöst wird. Das Silber wird dann durch Kupferplatten niedergeschlagen. (*Chem. News.*) *Bkb.*

Ueber die Löslichkeit des Goldes in Säuren;

von John Spiller.

Arthur Reynold behandelte eine Goldsilberlegirung, bis alles Silber aufgelöst war, mit Salpetersäure und erhielt durch Erhitzen des zurückbleibenden Goldpulvers mit Schwefelsäure eine gelbe Auflösung, welche in Wasser gegossen einen purpurnen Niederschlag gab. Das reine ausgewaschene Gold mit Schwefelsäure aufs Neue erhitzt zeigte diese Eigenschaft nicht, es war also jetzt kein Gold aufgelöst, wogegen ein geringer Zusatz von Salpetersäure die Flüssigkeit sofort gelb färbte und man den oben erwähnten Niederschlag beim Tröpfeln in Wasser erhielt. Da das Gold durch Wasser niedergeschlagen wurde, so ist dasselbe dann in einer Verbindung enthalten, welche von der des Goldes in Salpeter-Salzsäure entstehenden offenbar verschieden ist. Es gelang so $^1/_{10}$ Gran Gold aufzulösen und ohne Zweifel würde durch längeres Kochen mehr Metall gelöst worden sein.

Diese Erfahrungen bewogen den Verfasser und mehrere seiner Collegen zu einer Reihe von Versuchen, deren Resultat das folgende.

Gediegen Gold, rascher noch das als feines Pulver aus seiner Lösung gefällte Gold löst sich beim Digeriren in heisser concentrirter, mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefelsäure auf und giebt eine gelbe Lösung, die mit Wasser verdünnt, einen Niederschlag von metallischem Gold fallen lässt, dessen Farbe im durchfallenden Licht bläulich-purpurroth, im reflectirten dagegen broncegelb erscheint. Der Farbenton zeigt in Folge der Gegenwart fremder Salze, durch welche die Cohäsion der Goldtheilchen (in ähnlicher Weise, wie die von Paradeeg bei einer anderen Art von reducirtem Golde beobachtete) modificirt wird, verschiedene Variationen. Der Luft ausgesetzt, bildet sich auf der gelben Goldsolution in Folge angezogener Feuchtigkeit ein purpurfarbener Hof und ein metallglänzendes Häutchen von reducirtem Gold, welche beim Erhitzen verschwinden. Am leichtesten gelingt dies in einer Probirröhre, schwieriger im flachen offenen Gefässe.

Diese Goldverbindung ist von Goldchlorid und anderen bekannten Verbindungen des Goldes verschieden, sie wird aber durch Zusatz von löslichen Chloriden wie Chlornatrium u. s. w., sofort in Goldchlorid verwandelt und lässt sich dann mit Wasser verdünnen, ohne einen Nieder-

schlag zu geben; auch löst sich der entstandene Niederschlag durch Zusatz von Kochsalz wieder auf.

Rasch gelang die Darstellung dieser interessanten Goldverbindung, wenn ein in einem Gemische von etwa 9 Th. Schwefelsäure und 1 Th. concentrirter Salpetersäure befindliches Goldblättchen als positiver Pol einer aus mehren Elementen bestehenden Grove'schen Batterie, hingegen als negativer Pol ein mit dem Zink der Batterie in Verbindung stehendes Stück Platinblech oder Platindrahtgewebe benutzt wurde. Dabei fand Sauerstoffentwickelung statt und die Flüssigkeit nahm fast augenblicklich die vom gelösten Golde herrührende gelbe Färbung an.

Bei Anwendung von reiner concentrirter Schwefelsäure ohne Salpetersäure in der elektrolytischen Zelle wird das Goldblech zwar auch angegriffen, doch wird das ausgelöste Metall durch den am Platinpole sich entwickelnden nascirenden Wasserstoff sofort wieder reducirt, so dass die Darstellung der neuen Verbindung auf diesem Wege nicht möglich ist. Verdünnte Schwefelsäure wirkte unter den angegebenen Umständen nicht auf das Gold ein, doch lief die Oberfläche des Metalls bald an und bedeckte sich mit einem dünnen, fest anhaftenden, irisirenden Häutchen von braunem Goldoxyd. Wie es scheint, hat Bunsen diese Erscheinung bereits beobachtet, als er zur elektrolytischen Zersetzung von mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser einen Apparat verwendete, dessen Platinpole an die Verbindungsdrähte mit Goldloth festgelöthet waren.

Allem Anscheine nach ist die neue Verbindung mit der als „schwefelsaures Goldoxyd" von Pelletier beschriebenen Goldlösung nicht identisch, da die von Reynolds entdeckte lösliche Verbindung nicht „bei gelindem Erhitzen metallisches Gold absetzt". (*Chem. News.* — *Dingl. Journ.*) *Bkb.*

Goldsalz.

Dieses zum Abtönen der Talbot'schen (Papier) Bilder angewendete Salz (*Sel d'or*) ist eine Verbindung von unterschwefligsaurem Natron mit Krystallwasser und unterschwefligsaurem Goldoxydul; seine Darstellung nach Fordos, Gelis und Himly ist die nachstehende.

1 Th. Goldchlorid wird in 50 Th. Wasser aufgelöst und diese Lösung unter Umrühren nach und nach zu einer verdünnten Lösung von 3 Th. unterschwefligsaurem

Natron hinzugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt, welche Färbung sich nach kurzer Zeit verliert; hierauf setzt man so lange absoluten Alkohol hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; derselbe muss durch öfter wiederholtes Lösen in sehr wenig Wasser und wieder Fällen durch Alkoholzusatz gereinigt werden; das erhaltene Salz kann als rein betrachtet werden, wenn dasselbe constant 37,5 Proc. Gold enthält. (*Photogr. Monatsschr. No. 16.*)

B.

Prüfung des käuflichen Goldsalzes und Goldchlorids auf seine Reinheit.

Hierzu giebt es ein sehr einfaches und zuverlässiges Mittel. Reines Goldsalz und Goldchlorid sind in Alkohol löslich, freies Kochsalz dagegen nicht. Ist demnach das Goldsalz (Natriumgoldchlorid) rein, so muss es sich vollständig in Alkohol lösen; ist es mit einem Ueberschuss von Kochsalz versetzt, so bleibt letzteres nach längerem Schütteln in Alkohol ungelöst zurück. (*Vogel's photogr. Mitth.*)

B.

Darstellung von Goldpulver zum Vergolden von Glas und Porcellan.

Nach E. Brescius erhält man zu obigem Zwecke stets in jeder Hinsicht ein ausgezeichnetes Präparat, wenn man wie folgt, verfährt. 8 Loth Gold werden in $^1/_2$ Pfd Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 1 Pfd. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. wie bekannt gelöst. Ausserdem löst man 24 Loth chemisch reine Pottasche in 5 bis 6 Theilen destillirtem Wasser auf und filtrirt die Lösung. Diese Lösung setzt man nach und nach zu der Goldlösung. Um Verlust zu vermeiden, muss man ein geräumiges Gefäss, am besten eine grosse Porcellanschale dazu anwenden, da sich hierbei Kohlensäure entwickelt, eben so wie bei dem späteren Zusatz von Oxalsäure. Die erhaltene Flüssigkeit wird noch mit circa 8 Pfd. destillirten Wassers verdünnt, und wenn nöthig in 2 Porcellanschalen zu gleichen Theilen vertheilt. Zu der erkalteten Flüssigkeit setzt man dann vorsichtig eine ebenfalls kalte und klare Auflösung von $^1/_2$ Pfd. Oxalsäure, indem man beständig mit einem Glasstabe umrührt, aber ohne an der Wandung der Schale zu reiben, da sich sonst Gold sehr fest ansetzt. Werden so auf diese Weise die Flüssigkeiten kalt vermischt, so erhält man stets einen äusserst

voluminösen und schwammigen schwarzen Niederschlag. Diesen lässt man absetzen, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn anfangs gelinde, bis er äusserlich trocken erscheint; dann kann man ihn schärfer erhitzen, bis zur vollständigen Entfernung des Wassers. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 175.*) *B.*

Ueber das Hochätzen von Zink und das Vergolden der hochgeätzten Stellen.

Nach Böttger's neuesten Versuchen hat sich eine verdünnte Lösung von Platinchlorid am besten hierzu bewährt. Löst man zu diesem Behufe 1 Gewth. trocknes Platinchlorid und 1 Gewichtstheil fein gepulvertes arabisches Gummi in 12 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf, so erhält man eine Flüssigkeit, mit welcher sich, unter Zuhülfenahme eines gewöhnlichen Gänsekiels, die schärfsten und feinsten Schriftzüge auf Zinkblech, das zuvor mit Salzsäure und feinem Sand gehörig blank gescheuert und hierauf sauber abgetrocknet worden war, auftragen lassen. Die Schriftzüge treten augenblicklich in sammetschwarzer, unverwischbarer Farbe auf dem Zinkbleche hervor. Uebergiesst man dieselben sogleich mit Wasser und legt ein so beschriebenes Zinkblech wenige Augenblicke in eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür, so dass sich dasselbe vollständig, jedoch nur mit einer ganz dünnen Schicht metallischen Goldes bekleiden kann, und hierauf sogleich in höchst verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,2 spec. Gew. mit 16 Th. Wasser vermischt), so sieht man sehr bald, besonders wenn man das in der Säure liegende Blech fortwährend mit einem kleinen Pinsel überfährt, die auf der unbeschriebenen Zinkfläche sich abgelagerte dünne Goldschicht sich abblättern, während das auf dem stark elektro-negativen Platinschwarz sitzende Gold fest darauf haften bleibt. Dadurch nun, dass die ursprünglichen aus Platinschwarz bestehenden Schriftzüge noch mit einer dünnen Goldschicht bekleidet sind, erweisen sich dieselben ungemein widerstandsfähig gegen Säuren, so dass durch ein länger andauerndes Verweilen solcher Bleche in der oben genannten verdünnten Säure, unter gleichzeitiger Behandlung derselben mit einem weichen Pinsel, man es in seiner Gewalt hat, die in Goldschrift erscheinenden Schriftzüge in stark erhabener Manier darauf hervortreten zu lassen. (*Jahr. Ber. d. physik. Ver. zu Frankf. a. M.*) *B.*

erscheinen unter dem Mikroskop oft an den Rändern zerrissen, andere kahnförmig; auch zu Sternen und Kreuzen verwachsene Nädelchen bemerkt man. Sie löst sich leicht in Alkohol, in Aether aber fast gar nicht. Vor allem charakterisirt ist diese Säure durch die äusserst intensive und sehr schön violetrothe Färbung, welche selbst die verdünnteste Lösung derselben mit Eisenchlorid erzeugt; Salzsäure entfärbt eine so gefärbte Flüssigkeit. Alkalien verändern die Säure nicht, erzeugen auch keine Färbung. Sie reducirt AgO, NO^5 beim Kochen, eine Trommer'sche Kupferlösung dagegen nicht. Sie wird von Bleizucker und Quecksilberchlorid nicht gefällt. Bleiessig giebt eine weisse, schleimige Fällung. Vorsichtig geschmolzen, erstarrt sie krystallinisch; nur wenig über ihren Schmelzpunct erhitzt, bleibt sie firnissartig. Stärker erhitzt, stösst sie brennbare, etwas aromatisch riechende Dämpfe aus und hinterlässt leicht verbrennliche Kohlen. Vorsichtig erhitzt lässt sie sich unverändert sublimiren und destilliren. Erst bei 130 bis 135° C. verliert sie ihr Krystallwasser vollständig. Ihr Bleioxydsalz $= 2\,PbO, C^{18}H^6O^8$. Die Homologie dieser Säure mit Opiansäure und Sinapinsäure ergiebt sich aus nachfolgender Zusammenstellung:

$C^{18}H^8O^{10}$ = zweite Säure aus dem Berberin,
$C^{20}H^{10}O^{10}$ = Opiansäure (aus dem Narcotin) und
$C^{22}H^{12}O^{10}$ = Sinapinsäure (aus dem Sinapin).

(*Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Cl. 49. Bd. 1. Heft. II. Abth. S. 97—104.*) *H. Ludwig.*

Cytisin und Laburnin, zwei neue Pflanzenbasen in Cytisus Laburnum.

Wegen der zahlreichen und gefährlichen Vergiftungen, zu denen die unter dem Namen „Goldregen" bekannte Zierpflanze *Cytisus Laburnum L.* Veranlassung gegeben hat, hielten es Husemann und W. Marmé für nothwendig, eine chemische Untersuchung der Pflanze vorzunehmen.

Nach den neuesten Versuchen derselben enthalten nun die reifen Samen von *Cytisus Laburnum* ein äusserst giftiges, stark basisches Alkaloid, was sie Cytisin nennen, da sie es auch in dem reifen Samen von drei anderen Species der Gattung *Cytisus* antrafen und der früher von Chevalier und Lassaigne mit diesem Na-

men bezeichnete Stoff weiter nichts als ein Extract im pharmaceutischen Sinne ist.

Zur Darstellung des Cytisins wurde der wässerige, zuvor durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigte und dann durch Eindampfen stark concentrirte Auszug der Samen mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleioxyd versetzt, eingetrocknet und aus der trocknen Masse die freie Basis durch Weingeist ausgezogen. Diese wurde zum Zweck weiterer Reinigung in das vorzüglich gut krystallisirende salpetersaure Salz verwandelt, welches in wässeriger Lösung mit überschüssigem Bleioxyd zur Trockne gebracht wurde, um das aus dem Rückstande durch Auskochen mit absolutem Weingeist nun völlig reine Cytisin zu gewinnen.

Das Cytisin hinterbleibt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als farblose, strahlig krystallinische Masse. Es reagirt ungemein stark alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid gut krystallisirende Doppelsalze.

In den unreifen Samen und Schoten von *Cytisus Laburnum* findet sich ein zweiter, ebenfalls giftiger Körper von schwach basischen Eigenschaften. Die Verfasser nennen ihn Laburnin. Er konnte aus dem wässerigen mit Bleiessig gereinigten Auszuge durch phosphormolybdänsaures Natron gefällt und aus dem flockigen Niederschlage durch Eintrocknen mit Kreide und Auskochen der trockenen Masse mit Weingeist gewonnen werden. Zur Reindarstellung wurde es zunächst in das gut krystallisirende Platindoppelsalz übergeführt, dieses in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelplatin mit überschüssigem kohlensauren Baryt zur Trockne gebracht und der Rückstand mit kochendem starken Weingeist behandelt, woraus beim Verdunsten grosse harte Krystalldrusen sich absetzen, die aus äusserst scharf ausgebildeten dicken klinorhombischen Prismen bestehen, sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in Aether wenig oder gar nicht löslich. Verbindungen mit Säuren konnten bis jetzt nicht dargestellt werden. Das Laburnin kann kaum zu den Pflanzenbasen gerechnet werden. Es scheint in chemischer Hinsicht dem Asparagin nahe zu stehen. (*Ztschr. f. Chemie. 6. Hft.*)

B.

trirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein geleitet, wo dieselbe getrocknet und von organischen Stoffen befreit wird, *B* enthält Aetzkalilösung von 1,27 spec. Gew., *C* festes Kali, beide absorbiren die Kohlensäure der Luft. Die mit geschliffenen Rändern versehene Glocke *E* ist fest in die aussen und innen gefirnisste Schale gekittet, der Kitt, welcher steinhart wird, besteht aus Mennige und Sand. Aus *D* wird das zur Keimung nöthige Wasser in die Glocke gebracht; die Proberöhre *F* enthält 10 C.C. nach Peligot titrirte Schwefelsäure; die etwas grösseren *U*-Röhren *G H J* sind mit Chlorcalcium gefüllt ebenso *K*, welche nur zur Controle dient, ob alles Wasser absorbirt sei; der Liebig'sche Condensator *L* enthält Aetzkalilösung; *M* Kali in Stücken; *N* Chlorcalcium. Darauf folgt eine Eisenröhre, die durch eine Spirituslampe mit 12 Brennern erhitzt wird, an jeder Seite ragt die Röhre 2 Decimeter über die Lampe hinaus und wird hier, um Zerstörung der Korke zu verhüten, während aller Verbrennungen gekühlt; *O* enthält Chlorcalcium; *P* und *Q* Kali; *R* und *S* Chlorcalcium; *U* Kali in Stücken; *V* ist der Aspirator.

X wird mit durch Salzsäure gewaschenen und calcinirten Sand gefällt, in diesen bringt man die Samen, passt den Kork auf die Glocke und lässt aus dem Aspirator etwas Wasser ausfliessen, worauf durch den Luftdruck durch *t* aus *D* Wasser nach *E* gelangt mittelst des Giesskannenknopfes *q*, die Communication wird dann durch den Quetschhahn *p* unterbrochen, damit keine Kohlensäure verloren gehen kann. Wenn die Luft in der Glocke erneuert werden muss, schliesst man den Quetschhahn zwischen *E* und *F*, damit die Säure nicht in die Glocke steigt, erhitzt die mit Kupferoxyd gefüllte Eisenröhre und öffnet den Hahn des Aspirators und die Quetschhähne erst, wenn die Röhre rothglühend ist. Die in der Glocke enthaltene Luft hinterlässt in *F* das Ammoniak, die Kohlensäure bleibt in *L* und *M*, das aus den Kaliapparaten fortgerissene Wasser bleibt in *N*, die Kohlenwasserstoffe verbrennen in der Eisenröhre, lassen ihr Wasser in *O*, die Kohlensäure in den folgenden Röhren, *U* hält die Kohlensäure und den Wasserdampf zurück, der aus dem Aspirator sich entwickeln könnte.

Vorsichtsmassregeln bei diesen Untersuchungen sind: dass alle Korke mit Wachs verklebt, die Kautschuke mit Seide fest um die Glasröhren gebunden werden; wegen der in dem weitläufigen Apparate bedeutenden Spannung, welche die atmosphärische Luft überwinden muss, um

dem Aspirator zu gehorchen, muss eine fast 1 Meter lange Röhre an der Mundöffnung desselben angebracht werden. Die Quetschhähne zwischen *K L* und *O P* sollen die Wassercondensirung aus den Kaliapparaten in *K* und *O* verhüten.

Fleury musste eine Spirituslampe anwenden, weil ihm kein Gas zu Gebote stand, dessen Anwendung die Untersuchung sehr erleichtert haben würde, denn der Alkohol der Lampe war stets in 25 Minuten verbrannt, so dass die Arbeit sehr gehemmt wurde. Aus diesen Störungen hätten sehr leicht Fehlerquellen entstehen können; um deshalb etwaige Unsicherheiten wegen der vollständigen Absorption der Kohlensäure und des Wassers zu prüfen, stellte Fleury mehrere Probeversuche mit bekannten Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd an, indem er an Stelle der Glocke *E* eine Röhre mit den Gemengen einschaltete. Die Resultate waren fast untadelhaft.

Die ersten das Thema betreffenden Untersuchungen wurden mit Ricinussamen angestellt. Die Schlussoperationen wurden derartig ausgeführt, dass der Aspirator an die Stelle der Lampe gesetzt wurde, wodurch man die in dem Apparate noch vorhandene Kohlensäure erhielt; dann brachte man den Aspirator neben *F* und erhitzte die Schale *X* auf einem Ofen bei fast 100° C. eine Stunde lang um das Ammoniak aus dem vom Sande eingesogenen Wasser auszutreiben.

Während der Keimung waren die Körner vor dem Lichte geschützt, um das Grünwerden der Knöspchen zu hindern, wodurch eine theilweise Zersetzung der entstandenen Kohlensäure eingetreten wäre. Nach 12 Tagen verlangsamte sich die Keimung wegen Abnahme der Lufttemperatur, eine grosse Zahl Körner hatte nicht gekeimt, entweder weil sie zu dicht lagen, oder weil sie überhaupt von schlechter Qualität waren, weshalb auch mit ihnen keine Elementaranalyse angestellt wurde.

Die Schwefelsäure in *F* war von derselben Sättigungscapacität, wie vor dem Versuche: es entwickelt sich demnach bei dem Processe des Keimens keine Spur Ammoniak. Die Menge der Kohlensäure nahm bis gegen das Ende des Versuches zu. Es ist dies eine Thatsache, welche von Garreau in Lille angegriffen werden könnte, welcher der Meimung ist, dass die vegetabilische Combustion eine eben so wesentliche Function ist, wie die Reduction, jene prädominirt um so mehr, je mehr diese gehemmt ist. In Wahrheit scheint

die Production der Kohlensäure abnehmen zu müssen, wenn sie ein Maximum erreicht hat, da die vegetabilische Respiration die Bedeutung der chemischen Vorgänge ändert; hindert man aber die Respiration durch Absperrung des Lichtes, so wird die ganze Lebenskraft zur Verbrennung des Kohlenstoffs und ohne Zweifel auch des Wasserstoffs verwendet. Boussingault kommt auf anderm Wege zu demselben Resultate, indem die Elementaranalyse ihm zeigte, dass die junge Pflanze in ihrem Anfangszustande d. h. vom Lichte abgeschlossen ein gleichsam negatives Leben führt, indem sie die elementaren Stoffe ihres Samenkorns verzehrt und auch ausathmet.

Die Verbrennungen ergaben, dass $^1/_{12}$ des Wasserstoffes durchaus in freiem Zustande entwickelt wird. Aus diesen Untersuchungen, welche durch den Eintritt des Winters unterbrochen wurden, geht bis jetzt ferner hervor, dass bei Keimung gewisser Körner sich ein Kohlenwasserstoff entwickelt, welcher die Complexität vermehrt.

II. Untersuchung über die chemischen Veränderungen der öligen Samen.

1. Ricinus. (*Ricinus communis.*)

Die Methode der Untersuchung war folgende:

In den zerstossenen Körnern wurde bei 110° C. das Wasser bestimmt, von der trocknen Masse wurden 2 Grm. der Elementaranalyse unterworfen, ein anderer Theil zur Bestimmung des Fettes in dem Apparate Fig. 2 verwandt. *A* ist ein Gefäss von starkem Glase mit doppelt durchbohrtem Korke; die eine sehr enge Röhre *a* mündet in die Luft, die andere geht bis nahe dem Boden von *A* und ist leicht verschlossen durch eine Scheibe von schwedischem Filtrirpapier und darüber ein kleines Stück feinen Batistes, das man mit einem Faden fest bindet. Durch dieses Filter muss die Lösung des Fettes in Schwefelkohlenstoff gehen. Die zuletzt bezeichnete zweimal im rechten Winkel gebogene Röhre führt mit ihrem zweiten Schenkel nach dem Ballon *B* mit kurzem Halse, aus welchem eine zweite sehr enge Röhre *b* nur zum Entweichen der Luft dient. Man bringt die Substanz mit einer gewissen Menge Schwefelkohlenstoff nach *A*, schliesst *a* und öffnet *b*, erwärmt *A* im Wasserbade auf 45—50° C., wodurch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs in kurzer Zeit nach *B* getrieben werden, der Ballon steht in kaltem Wasser, darauf wird *b* geschlossen und *A* in kaltes Wasser gesetzt,

B erwärmt, wodurch die flüchtige Flüssigkeit sich an der zu erschöpfenden Substanz in *A* condensirt, dann kühlt man *B* ab, und die Flüssigkeit steigt, nachdem *a* geöffnet ist, von selbst von *A* nach *B*. Dies wird so oft wiederholt, bis die Substanz erschöpft ist. Fleury wiederholte die Operation achtmal mit dem Lösungsmittel. Der Ballon enthält nun die Lösung des Oeles, man fügt eine kleine Vorlage an, um den abdestillirten Schwefelkohlenstoff zu sammeln, den man wieder benutzen kann, erhitzt den Ballon, lässt zugleich mittelst eines durch eine Röhre befestigten Blasebalges Luft durchstreichen, bis man keinen Schwefelkohlenstoff durch den Geruch weitere wahrnimmt und bringt dann den Ballon mit dem Oele an die Wage. Die ganze Operation dauert 4—5 Stunden, während das Ausziehn mit Aether in dem Digestor von Payen 2 Tage in Anspruch nimmt, indem die Aethersäule eine zu geringe Kraft ausübt, um die fein gepulverte Substanz schnell zu durchdringen. Mehre Versuche ob das Oel in Wasser lösliche Stoffe mitreisse, ergaben nur ganz geringe Mengen derselben.

Die ölfreien Samen wurden in mit Weinsäure angesäuertem Wasser gekocht, um die Albuminsubstanz, eine Art Legumin oder Amandin, unlöslich zu machen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gekocht, um Dextrin oder Gummi in Glykose überzuführen und untersucht, wie viel C.C. der eingeengten Flüssigkeit nöthig seien, um 20 C.C. titrirte Lösung von Kupfertartrat und Kali zu entfärben. Man kann auch mit Erfolg die Fehlingsche Flüssigkeit anwenden und berechnet dann die Menge der in 100 Th. enthaltenen reducirenden Substanz mit Zugrundelegung der Formel der Glykose $C^{12}H^{12}O^{12}$, indem es unmöglich ist, die Wirkung des Dextrins und des Gummis zu trennen. Es ist dies auch nebensächlich, da es Zweck der Untersuchung war, zu ermitteln, ob die Menge der auf Kupferkali wirkenden Substanz sich während der Keimung vermehre.

Der von der Behandlung mit angesäuertem Wasser auf dem Filter gebliebene Rückstand wurde abgenommen, im Wasserbade getrocknet und mit einer ziemlich concentrirten Aetzkalilösung kurze Zeit gekocht, mehrmals gewaschen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure (6 Grm. Säure auf 300 C.C. Wasser) zusammengebracht, die nach Poggiale bei einem kurze Zeit dauernden Kochen die Cellulose nicht angreift. Der auf dem Filter gut ausgewaschene Rückstand wurde getrocknet und

gewogen. Ausserdem wurde auch die Aschenmenge des Filters und seines Inhaltes bestimmt, und, da Fleury mit 10 Grm. Samen arbeitete, ermittelte er auch die Mineralstoffe durch Einäschern.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde 1 Grm. Samen mit Natronkalk verbrannt, und durch titrirte Schwefelsäure das Ammoniak bestimmt. Man erhält die Menge der Albuminsubstanzen, indem man $^{100}/_{16}$ mit der gefundenen Menge Stickstoff multiplicirt. Die Elementaranalysen wurden mit chromsaurem Bleioxyd gemacht, weil dieses weniger hygroskopisch ist, weil die Samen sehr reich an Kohlenstoff sind und viel Asche enthalten.

Die nach dieser Methode ausgeführte Analyse des Ricinussamens ergab:

Wasser	6,18	Wasser	6,18	
Mineralstoffe	3,10	Mineralstoffe	3,10	
Albuminstoffe	20,20	N	3,232	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	2,21	C	57,412	93,82
Fette und harzige K.	46,60	H	8,2716	
Cellulose	17,99	O	21,8034	
Unbestimmte Stoffe	3,72			
	100,00		100,00.	

In zwei grosse mit gröblichem Sande gefüllte Gefässe wurden acht Partien Körner, jede von 6—7 Grm. gelegt, und der Sand während der ganzen Keimung stets feucht erhalten. Von 5 zu 5 Tagen wurde eine Partie untersucht, was sehr schwierig war, weil die Körner einen zähen Stoff aussonderten, an welchem der Sand sehr fest haftete und etwas davon immer zurückblieb. Durch Waschen mit drei auf die Substanz wirkungslosen Flüssigkeiten wurde der Sand fortgeschafft. Da die Samen ungleich und mit verschiedener Schnelligkeit keimten, so musste bei jedem Versuche das Gewicht der nicht gekeimten Samen von dem Gesammtgewichte abgezogen werden, wodurch die gesammten Untersuchungen sehr erschwert wurden. Fleury erhielt folgende Resultate:

Zeit des Versuches		Fett	Zucker u. analoge K.	Cellulose	Albuminstoffe
	1.	46,60	2,21	17,99	20,20
6. Tag	2.	45,90	„	„	„
1. „	3.	41,63	„	„	„
6. „	4.	33,15	9,95	„	„
1. „	5.	7,90	18,47	„	„
6. „	6.	10,30	17,724	„	„
1. „	7.	10,28	26,90	29,99	20,31

Die Körner der drei letzten Analysen waren fast im gleichen Stadium der Keimung; die Temperatur war plötzlich niedriger geworden, am 21. Tage war die Luft wieder wärmer. Bei dem Minimum des Fettgehaltes hatte der Zucker sein Maximum noch nicht erreicht, Fleury nimmt an, dass ein Theil des Zuckers oder eines analogen Körpers zu der Zeit sich schon zu Cellulose transformirt habe, eine Ansicht, die sich bei der spätern Untersuchung bestätigte. Während der Keimung beobachtete Fleury ferner die Bildung einer wenig flüchtigen Säure, denn bei der Destillation bei 100° C. verflüchtigte sich aus der Lösung nur eine Spur. Um sie zu isoliren, wurde ein Zinksalz dargestellt, welches nicht krystallisirte und ein lösliches Bleisalz, jedoch hinderte der Mangel an Substanz die weitere Untersuchung der Säure.

Stickstoffbestimmung und Elementaranalyse wurden mit acht einzeln gewogenen, im Gewächshause zum Keimen gebrachten Körnern angestellt; sie ergaben:

Mineralstoffe....	3,10	
N.....	3,25	
C.....	40,52	92,62.
H.....	5,7356	
O.....	40,0144	

Die Menge der Mineralstoffe ist dieselbe geblieben; der Verlust an organischer Substanz ist für 93,82 = 1,[illegible] = 1,466 Proc.; O ist vermehrt, C hat abgenommen, N scheint invariabel zu sein.

2. *Raps.*

Die Analyse des Rapssamens ergab:

Wasser.....	8,081	Wasser.....	8,081	
Mineralstoffe.....	2,918	Mineralstoffe	2,918	
Albuminstoffe.....	19,078	C.....	59,803	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	7,232	H.....	8,895	91,919
Fette und harzige K.	46,001	O.....	17,137	
Cellulose.....	8,258	N.....	3,166	
Unbestimmte Stoffe	7,721			
	100,00		100,00.	

Während der Keimung wurden vier Analysen gemacht.

Analyse	Oel	Zucker u. analoge K.	Cellulose	Albuminstoffe
1	37,93	10,14	11,70	„
2	35,26	12,73	10,59	„
3	33,36	11,70	10,24	„
4	28,35	3,50	18,183	19,37

Die Vermehrung des Zuckers ist nicht sehr beträchtlich, hat sich bei der 4. Analyse vermindert, wohl weil er theilweise in Cellulose umgewandelt ist. Es ist merkwürdig, dass eine kleine Pflanze von 7 oder 8 Centimeter Länge 30,9 Fett auf 100 ihres Trockengewichtes enthält. Die Gewebe schliessen eine wahre Oelemulsion ein.

Die Elementaranalyse von No. 4 ergab:

Mineralstoffe.....	2,918	
C.....	48,550	
H.....	7,167	89,271.
O.....	27,486	
N.....	2,150	

Der Verlust an organischer Substanz ist 2,648 für 91,919 = 2,881 Proc. Der Sauerstoff ist vermehrt, Stickstoff fast in derselben Menge vorhanden wie oben.

3. Süsse Mandel.

Die Analyse ergab:

Wasser.....	6,488	Wasser.....	6,488	
Mineralstoffe.....	3,058	Mineralstoffe	3,058	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	6,290	C.....	62,985	
Albuminstoffe.....	23,240	H.....	9,219	93,512
Cellulose.....	4,687	N.....	3,718	
Fett.....	54,090	O.....	14,532	
Unbestimmte Stoffe	2,147			
	100,000		100,000.	

Die Samen keimten in 24—48 Tagen, der Wurzelkeim hatte eine Länge von mehr als 1 Decimeter, der Blattkeim trug ein Bouquet kleiner Blätter, trotzdem hatten die Cotyledonen nicht merklich ihr Volumen vermindert und waren ganz erfüllt von Fett. Der Samen enthielt nach der Keimung:

Oel.....	45,28
Zucker und analoge K.	10,022
Cellulose.....	12,13
Albuminstoffe.....	23,12.

Zur Elementaranalyse wurde eine Mandel verwandt, die vor der Keimung 1,2445 Grm. und nach derselben 1,1495 Grm. wog, ebenso reducirt sich die Trockensubstanz 93,512 auf 92,37, welche enthält:

Mineralstoffe.	3,058
C.....	55,880
H.....	3,692
N.....	3,700
O.....	23,040.

Der Verlust an organischer Substanz betrug 1,222 Procent.

4. Euphorbia Lathyris.

Die Samen der *Euphorbia Lathyris* (*épurge*, Springkraut) enthalten:

Wasser.....	5,610	Wasser.....	5,610	
Mineralstoffe.....	3,048	Mineralstoffe.	3,048	
Albuminstoffe.....	19,350	C.....	56,777	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	4,085	H.....	7,906	94,7
Cellulose.....	25,227	O.....	23,563	
Fett.....	40,294	N.....	3,096	
Unbestimmte Stoffe.	2,386			
	100,000		100,000.	

Die schon alten Samen keimten sehr schwer und nur unter dem Einfluss von Chlorwasser; die Aussaat musste dreimal vorgenommen werden und es vergingen fast zwei Monate, ehe eine zur Analyse ausreichende Menge Substanz erhalten war. $^9/_{10}$ der Samen keimten nicht.

Nach der Keimung ergab die Analyse:

Oel.....	9,600	Mineralstoffe	3,048	
Glykose u. analoge K.	23,870	C.....	41,470	
Cellulose.....	90,507	H.....	6,341	91,18
Albuminstoffe.....	19,060	N.....	3,049	
		O.....	37,274	

Der Verlust ist demnach für 94,39 = 3,208 = 3,3 Procent.

5. Ergebnisse der Untersuchungen.

Das in den Samen aufgehäufte Fett ernährt die Pflanzen nicht nur während der Keimung, sondern liefert auch die zum Wachsthum nöthigen neuen Elemente. Das erste Product der Umwandlung scheint Zucker oder Dextrin zu sein, welche, indem sie ein oder zwei Aequivalente Wasser verlieren, die Cellulose bilden, was oft so schnell geschieht, dass man die vorhergehende Transformation nur sehr schwer wahrnimmt, wie bei dem Rapse. Der Sauerstoff der Luft,

welcher den im Ueberschusse vorhandenen Kohlenstoff und Wasserstoff der Fette und Harze zu Kohlenhydraten wie Zucker und Cellulose oxydirt, dehnt seine Wirksamkeit noch dahin aus, dass er sich in den Fetten fixirt: es nehmen die öligen Samen während der Keimung fortwährend Sauerstoff auf. Schon Saussure hat dieses Factum durch eudiometrische Analysen constatirt; Boussingault erhielt bei fettfreien Samen ganz andere Resultate.

Einen Ueberblick der oben angeführten Untersuchungen giebt die folgende Tabelle.

Samen	Verlust für 100 Trockensubstanz	Verhältniss des verschwundenen C zu dem vorher vorhandenen	H zu dem vorher vorhandenen	H zum C
Ricinus.....	1,466	2,294	0,306	0,150
Raps.....	2,881	0,188	0,194	0,153
Mandel.....	1,222	0,113	0,057	0,074
Euphorbia..	3,398	0,269	0,198	0,102.

Es lässt sich aus diesen Zahlen kein physikalisches Gesetz ableiten. Die Untersuchungen Boussingault's über Klee und Weizen ergeben:

	Verlust an 100 Th. Substanz gesammt	an O
Klee.....	6,819	4,116
Weizen.....	3,034	1,927

In beiden Fällen war die Keimung nicht vollständig.

Zahlreiche Versuche Thomson's ergeben im Ganzen, dass trockene Gerste bei der Umwandlung in Malz 9 Proc. verliert. Es ergiebt sich hieraus, dass Stärkehaltige Samen viel mehr verlieren als Oel-haltige, wahrscheinlich ist die Verbrennung des Kohlenstoffs von Verschwinden der Elemente des Wassers begleitet, damit die Kohlenhydrate sich bilden können. Gäbe es Samen, die frei sind von Stärke und Fett oder nur kleine Mengen davon enthalten, in welchen also die Eiweissstoffe die Nahrung der Pflanze hergeben, so würde man wahrscheinlich bei der Keimung eine Verminderung des Stickstoffs wahrnehmen, eben so wie bei schlechter Ernährung die Muskeln eines schon magern Thieres verschwinden. Die in den vorstehenden Analysen angeführten kleinen Defecte an Stickstoff sind wohl den analytischen Methoden und ihren Fehlerquellen zuzuschreiben. (*Annal. d. Chim. et de Phys. Janv. 1865.*) *Dr. Reich.*

Ozon

beschleunigte nach C. Lea (*Sillim. American Journ. V. XXXVII.*) zwar anfangs die Keimung des Samens von Weizen und Mais, aber bald blieben diese hinter jenen in gewöhlicher Luft zurück. Der Schimmel jedoch, der auf den letzteren sich sehr bald bildete, entstand auf jenen nicht. Am zwölften Tage hatten sie eine Grösse von ungefähr 4 Zoll und die in ozonfreier Luft gewachsenen von 10 Zoll. Das Merkwürdigste aber war, dass die mit Ozon in Berührung gewachsenen Weizenpflanzen eine Menge Wurzeln in die Luft senkrecht nach oben getrieben hatten. Die Fäulniss hindernde Kraft des Ozon zeigt nachfolgender Versuch deutlich. Ein mit Schimmel bedecktes Weizenpflänzchen wurde in Ozon gebracht, und alsbald, schon nach Verlauf weniger Stunden, wurde der Schimmel zerstört und zerfiel in ein gelbes Pulver, während die Pflanze in ihrem Wachsthum nicht gestört wurde. — Eine Atmosphäre von reiner Kohlensäure bewirkt einen Stillstand des Wachsthums, dann in die Luft gebracht, keimten diese behandelten Samen ganz gut. — War die Luft mit Dämpfen von einfachen und zusammengesetzten Aetherarten erfüllt, so keimten die Samen nicht. Organische Säuren in Lösung (Oxal- und Pikrinsäurelösung mit 0,3 Proc. Gehalt) verhinderten ebenfalls den Keimungsprocess. Nur das oxalsaure Ammoniak (gleichem Gehalt) liess eine schwache Keimung zu. (*Flor. 1865. No. 8.*) *Hg.*

Athmen die Blätter der Pflanzen Kohlenoxyd aus?

B. Corenwinder hat sich damit beschäftigt, einen einfachen Apparat zur Auffindung geringer Mengen Kohlenoxyd in der atmosphärischen Luft zu construiren und macht über einen solchen Apparat das Folgende bekannt:

Zuerst zieht die Luft durch eine oder zwei verticale Röhren, welche Aetzkali enthalten, um die Kohlensäure zu absorbiren, dann langsam durch ein horizontales Rohr mit Bimssteinstücken und Kupferoxyd beschickt; dieses Rohr wird bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. In Berührung mit dem Kupferoxyd wird Kohlenoxyd (oder sonstiges brennbares Gas) in Kohlensäure verwandelt, welche man in einer, concentrirtes Barytwasser enthaltenden, unten zugeschmolzenen verticalen Röhre

auffängt. Corenwinder hat sich überzeugt, dass sich im kohlensauren Baryt alle aus dem Kohlenoxyd entstandene C^2O^4 befindet und hat derselbe mittelst dieses Apparates nachgewiesen:

1) dass die Atmosphäre nicht merklich Kohlenoxyd oder andere brennbare Gase enthält;

2) dass der Mist oder die Dünger, wenn sie an der Luft in Fäulniss übergehen, keine Spur von Kohlenoxyd ausdünsten;

3) dass man auch in den gasförmigen Producten, welche die Blumen, selbst die wohlriechendsten, ausdufteten, kein Kohlenoxyd findet;

4) dass die Blätter der Pflanzen niemals brennbare Gase ausathmen, weder in der Nacht, noch am Tage, noch im Sonnenlichte; endlich

5) dass, wenn man eine Pflanze in Gegenwart eines beträchtlichen Verhältnisses von Kohlensäure der Einwirkung der Sonne aussetzt, diese Säure rasch absorbirt wird, die Blätter aber keine Spur von Kohlenoxyd ausathmen.

Diese letzteren Versuche wurden mit Pflanzen angestellt, welche im normalen Zustande im freien Felde, oder in Blumentöpfen lebten.

Es werden also durch diese Versuche, die der Herren Boussingault und Cloëz bestätigt, dass nämlich die Blätter und selbst die Aeste der Pflanzen unter Umständen, die der natürlichen möglichst ähnlich sind, Sauerstoff ausgeben, dem keine brennbare Gase beigemischt sind. (*Compt. rend. Tom. X. p. 102. — Dingl. Journ. Bd. 176. Hft. 3. S. 247.*) *Bkb.*

Studien über die Functionen der Blätter.

Der Kohlenstoff des Pflanzenkörpers rührt von der Kohlensäure her. Es existirt kein Versuch von irgend welchem Werthe, der dieser Annahme widerspräche. Die Frage, welche Boussingault über diesen an sich klaren Gegenstand zu erörtern wünschte, war nur die, ob die Blätter das Vermögen besitzen, im Lichte die reine Kohlensäure zu reduciren. Die Resultate seiner Versuche sind folgende.

1) Die in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure dem Sonnenlichte ausgesetzten Blätter zersetzen dies Gas nicht oder wenn sie es zersetzen, doch nur äusserst langsam.

2) In einem Gemenge von atmosphärischer Luft und

Kohlensäure wird die letztere schnell zersetzt. — Der Sauerstoff scheint hierbei thätig zu sein.

3) Die Kohlensäure wird im Sonnenlichte zersetzt, sobald ihr ein indifferentes Gas, wie Stickstoff oder Wasserstoff beigemengt ist.

Obgleich die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Blätter ein Fall von chemischer Entmischung ist, so zeigt derselbe doch eine gewisse Analogie mit einem anderen, davon ganz verschiedenen Vorgange, nämlich mit der langsamen Verbrennung des Phosphors, welcher im Gegentheil ein Fall von chemischer Verbindung ist. Nämlich:

1) Phosphor, bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Sauerstoffe leuchtet nicht und verbrennt nicht, oder doch nur äusserst langsam.

2) In einem Gemenge von Sauerstoff und atmosphärischer Luft verbrennt der Phosphor langsam, indem er dabei leuchtet.

3) In einem Gemenge von Sauerstoff und atmosphärischer Luft, mit Wasserstoff oder mit Kohlensäure verhält sich der Phosphor ebenso wie im zweiten Falle.

Die Analogie kann noch weiter verfolgt werden. Unter gewöhnlichem Luftdrucke findet in reinem Sauerstoffe eine langsame Verbrennung des Phosphors nicht statt. Vermindert man aber den Druck bis auf 1 oder 2 Decimeter Quecksilber, so verbrennt er. — Als Boussingault in einem Eudiometer ein kleines Blatt der Kirschlorbeers 30 Minuten lang in reiner Kohlensäure unter einem Druck von 0,170 M. der Sonne aussetzte, erhielt er nach dem Versuche 1 C.C. Sauerstoff, während bei gewöhnlichem Luftdrucke und unter sonst gleichen Umständen eine wahrnehmbare Entwickelung von Sauerstoff nicht statt gefunden haben würde.

Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter durch dieselben mechanischen Ursachen begünstigt wird, wie die langsame Verbrennung des Phosphors: die Mitwirkung eines indifferenten Gases scheint nur darin zu bestehen, dass es die Theilchen der Kohlensäure, resp. des Sauerstoffs von einander entfernt hält, welche Wirkung in anderer Weise auch durch eine Verdünnung der Gase hervorgebracht werden kann. (*Compt. rend. T. 60. — Chem. Centrbl. 1865. 40.*) *B.*

IV. Literatur und Kritik.

Die Arzneistoffe aus dem Thier- und Pflanzenreiche in systematischer, pharmakognostischer und chemischer Beziehung, zusammengestellt von Dr. Heinrich Boehnke-Reich. Erste Abtheilung: Die Arzneistoffe aus dem Thierreiche. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht's Verlag. 1864. 80 Seiten in Octav.

Zur Bearbeitung dieser kleinen Schrift legte der Verfasser die *Pharmacopoea Borussica Ed. VII.* zu Grunde, berücksichtigte die Pharmakopöen von Bayern (1859), Hamburg (1845), Hannover (1861) und Oesterreich (1858), *Pharmacopoea universalis* (Weimar 1845—1846), Mohr's Commentar zur 6ten und Hager's Commentar zur 7ten Auflage der preussischen Pharmakopöe, Döbereiner's Apothekerbuch (1842—1847), F. Döbereiner's tabellarische Darstellung der organischen Stoffe (1837), die pharmaceutischen Waarenkunden von Göbel (1843) und Berg (1858), Wiggers' Grundriss der Pharmakognosie, Schwarzkopf's Colonial- und Specereiwaarenkunde (1858), Gmelin's Handbuch der Chemie (1852—1862), Dumas' Handbuch der angewandten Chemie (1829—1850), Kastner's Handbuch der angewandten Naturlehre (1849), das Archiv der Pharmacie, das Jahrbuch für praktische Pharmacie, die Jahresberichte von Liebig, Kopp und Will, de Jongh's *Disquisit. comparat. chemico-medica de tribus olei jecoris aselli speciebus* und einige andere Monographien.

Wir finden in dieser Arbeit, welche der Verfasser als eine Vorarbeit zu der so vielfach angestrebten *Pharmacopoea germanica* betrachtet, folgende Artikel aufgenommen: *Adeps suillus*, *Ambra grisea*, *Butyrum vaccinum recens*, *Calcaria animalis* (*a. Conchae*, *b. Corallium album*, *c. Corallium rubrum*, *d. Cornu Cervi*, *e. Lapides Cancrorum*, *f. Ossa Sepiae*, *g. Testae Ovorum*), *Cantharides*, *Castoreum* (*a. canadense*, *b. sibiricum*), *Cera* (*a. alba*, *b. flava*), *Cetaceum*, *Coccinella*, *Coccionella*, *Fel Tauri*, *Formicae*, *Gelatina animalis* (*a. Colla*, *b. Ichthyocolla*, *c. Limaces*), *Hirudines*, *Medulla bovina*, *Mel*, *Moschus* (S. 41—49), *Oleum Jecoris Aselli* (S. 49—59), *O. Rajae*, *Ova gallinacea*, *Sevum* (*a. bovinum*, *b. hircinum*, *c. ovillum*) und *Spongia marina*.

Dazu ein Autoren- und ein Sachregister.

Bei jedem Artikel sind ausser dem lateinischen und dem deutschen Namen auch die Synonyme angegeben, dann die Abstam-

mung, das natürliche System, das Vaterland, das pharmakognostische und chemische Verhalten, so wie die vorkommenden Verfälschungen.

Die Schrift ist mit grosser Belesenheit und mit Sachkenntniss ausgearbeitet und verdient den jüngeren Fachgenossen zum Studium empfohlen zu werden.

H. Ludwig.

Neueres Verfahren bei der Darstellung des Glaubersalzes und anderer Salze in Frankreich, mit Rücksicht der Benutzung der in Stassfurt und Leopoldshall vorkommenden Salze.

Der Salinentechniker H. Althaus in Berlin war nach den Meer-Salinen des südlichen Frankreichs gesandt worden, um die dortigen Verfahrungsweisen kennen zu lernen. Derselbe hat in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem Preussischen Staate, herausgegeben von dem Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten, XII. 1. einen ausführlichen Bericht erstattet, aus welchem wir das Interessanteste herausheben wollen.

In den Meer-Salinen Frankreichs werden seit langer Zeit die Mutterlaugen zur Glaubersalzdarstellung benutzt. Der auf der Wirkung der Kälte beruhende Process ist bekannt und auch auf Salinen und in chemischen Fabriken des Inlandes angewendet, allein nicht zu einer technischen Bedeutung gebracht worden. In Frankreich ist es dagegen langjährigen Bemühungen, an deren Spitze Balard steht, gelungen, zunächst die Winterkälte, dann neuerdings aber auch künstlich durch Maschinen erzeugte Kälte durch zweckmässige Einrichtungen zu einer regelmässigen Fabrikation anzuwenden, welche in fortwährender Entwickelung begriffen, voraussichtlich eine bedeutende Zukunft haben soll. Die Glaubersalzdarstellung und die darauf gegründete Sodafabrikation ist dabei eng verbunden mit der Gewinnung von Chlorkalium und auch wohl von Magnesiafabrikaten.

Bei der bekannten Analogie der oberen Schichten des Stassfurter Salzlagers mit den in den Meermutterlaugen gelösten Salzbestandtheilen erschien es wichtig, von den fremden Erfahrungen über die Verwerthung solcher Salzmischungen Kenntniss zu nehmen, ganz besonders aber die Nützlichkeit von Kälteerzeugungs-Maschinen zu erforschen.

Als Hauptmomente sind hervorzuheben:

1) die allgemeinen Verhältnisse der südfranzösischen Meer-Salinen;
2) die Betriebsverhältnisse dortiger Anlagen;
3) die Unterschiede der dortigen Ergebnisse bei Anwendung von natürlicher oder künstlicher Kälte;
4) die Einrichtung und Leistung der Frostmaschinen, insbesondere der Carré'schen Ammoniakmaschine;
5) Verbesserung dieser Anwendung;
6) Einführung der Glaubersalzdarstellung zur Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze.

Die mächtige Entwickelung der Chlorkaliumdarstellung in Stassfurt hat auf die früheren hohen Preise dieses Salzes in Frankreich

einen empfindlichen Druck ausgeübt. Die wesentliche Vereinfachung der Mutterlaugenarbeit auf der Saline Giraud der Gesellschaft Merle & Comp. durch Anwendung der Carré'schen Frostmaschine hat die Aufmerksamkeit der Interessenten in hohem Grade gereizt und auf die neuen Fortschritte hingelenkt. Indessen sind die bisherigen Ergebnisse noch keineswegs verlockend und die Anwendung der Carré'schen Maschine für jetzt bloss Monopol der Gesellschaft Merle & Comp.

Die jährliche Production der Mutterlaugenarbeit ist dort noch sehr gering; sie erstreckt sich auf etwa 40,000 Centner calcinirtes Glaubersalz und 10,000 Centner Chlorkalium, nebst geringen Mengen von Bittersalz, Chlormagnesium und andern Magnesia-Präparaten, so dass den Stassfurter Fabrikanten daraus keine schädliche Concurrenz erwachsen kann. Indess ist es wahrscheinlich, dass durch Ueberwindung der Schwierigkeiten in Anwendung der Frostmaschine ein Aufschwung jener französischen Fabrikation statt finden werde.

Die Menge des von sämmtlichen Salinen des Midi von Frankreich zu producirenden Kochsalzes für das Jahr 1864 ist zu 6 Mill. 964,000 Centner angenommen, davon nimmt die Sodafabrikation in Anspruch 777,500 Ctr., der Absatz im Lande 2,466,000 Ctr., der Absatz zur See 1,898,500 Ctr., zusammen 5,142,000 Ctr., wobei noch etwa 1,822,000 Centner unverkauft bleiben.

Die Menge des calcinirten Glaubersalzes, welche gegenwärtig auf den Sodafabriken des südlichen Frankreich aus Meersalz und Schwefelsäure dargestellt wird, ist für das Jahr 1864 auf 960,000 Centner veranschlagt. Auf 10 Ctr. calcinirtes Glaubersalz rechnet man 8 Ctr. Meersalz. Man nimmt an, dass eine Zunahme der Glaubersalzproduction im südlichen Frankreich bis auf die Höhe von 1,500,000 Ctr. sich steigern könne, wovon man ein Drittel auf die Mutterlaugenarbeit, zwei Drittel auf künstliche Darstellung aus Meersalz und Schwefelsäure veranschlagt.

Die Preisverhältnisse sind:

für Seesalz I. Sorte	4	Sgr. pr. Ctr.
„ rectificirtes Siedesalz	8	„ „
„ calcinirtes Glaubersalz	40	„ „
„ 80procentige Soda auf	120 — 127	Sgr.
„ 80procentiges Kali	160	Sgr. „

frei an Bord geliefert. Im Inlande tritt eine Salzsteuer von 45 Sgr. hinzu, welche die Salinen zahlen müssen.

Die letzten Mutterlaugen werden in Pfannen eingedampft, aus welchen dabei zuerst noch etwas Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium in einer Reihe von Krystallisirgefässen aus Cement abgeschieden wird. Bei dem Umkrystallisiren des Doppelsalzes bleibt fast nur reine Chlormagnesiumlauge übrig. Diese wird in den Pfannen noch weiter eingedickt, auf die Steinplattensohle des Gebäudes abgelassen, das erstarrte Salz in asphaltirte Fässer verpackt und meist nach England verkauft. Der Absatz ist nicht gross und die meiste Mutterlauge wird als werthlos fortgeschüttet.

Das umkrystallisirte Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium wird mit kleinen Mengen kalten Wassers unter stetem Umrühren behandelt. Es löst sich dann sämmtliches Chlormagnesium und etwa nur 25 Proc. Chlorkalium, der Rückstand besteht aus sehr reinem hochprocentigen Chlorkalium. Diese Methode

würde sich nach dem Verfasser zur Anwendung bei der Zerlegung des Carnallits empfehlen.

Die Hälfte der schwefelsauren Magnesia aus der Mutterlauge wird ziemlich rein als Bittersalz gewonnen. Es wird nicht, wie anderwärts geschieht, mit Kochsalz zusammen vermischt aufgelöst, um zur Glaubersalzbereitung zu dienen, sondern dasselbe wird theilweise durch Umkrystallisiren gereinigt, theilweise und zwar die bei diesem Reinigungsprocesse gebliebenen Laugen, durch Vermischung mit Sodalauge in entsprechenden Aequivalentverhältnissen in kohlensaure Magnesia und eine Lauge von Glaubersalz umgesetzt. Das gereinigte Bittersalz geht zu sehr guten Preisen in Handel, die kohlensaure Magnesia wird filtrirt, zu Ziegeln gestrichen, getrocknet und theils so in regelmässigen Stücken verkauft, theils und zwar in dem Abfall der regelmässig verputzten Stücke noch ausserdem calcinirt. Die Lauge vom Glaubersalz geht zur Sodafabrikation. Für Stassfurt soll sich nach des Verf. Ansicht dieses Verfahren zur Einführung bei den dortigen Chlorkaliumfabriken empfehlen, wo aus den an Kieserit reichen Rückständen die schwefelsaure Magnesia in Form von Bittersalz äusserst billig und leicht darzustellen ist. Wenn auch kein bedeutender Absatz der hauptsächlich für den pharmaceutischen Gebrauch dienenden Fabrikate zu erwarten ist, so würde es immerhin ein Weg sein, um einen Theil der jetzt noch werthlosen Kieseritmassen nutzbar in den Handel zu bringen.

In Stassfurt kommt ein Mischsalz von Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia, Steinsalz mit Kieserit vor, welches theils bergmännisch gewonnen, als auch auf den Chlorkaliumfabriken in den unaufgelösten Rückständen bereits vorräthig liegt, also nur auf eine geeignete Methode zur Verarbeitung wartet. Indess ist der Wassergehalt und damit die Löslichkeit des Stassfurter Materials wesentlich verschieden und zwar geringer; dieser Unterschied gleicht sich aber beim längeren Liegen des Kieserits aus, weil derselbe durch Aufnahme von Wasser an der Luft allmälig in Bittersalz mit höherem Wassergehalt verwandelt wird.

Für Stassfurt kommen dabei günstige Umstände in Betracht, als das kältere Klima eine grössere Leistungsfähigkeit bedingt, ferner dass so unbegrenzte Massen von Material zur Verfügung stehen. Nach den Erfahrungen des Bergraths **Bischof** in Stassfurt scheiden aus der Lösung von 100 Pfd. Glaubersalz bei $-2{,}5^0$ C. 78 Pfd., bei -10^0 C. 93 Pfd., wenn neben 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia $3^1/_3$ Aeq. Chlornatrium gelöst worden sind, aber nur 75 Pfd. bei $-2{,}5^0$ C. und 89 Pfd. bei -10^0 C., wenn $1^3/_4$ Aeq. Chlornatrium, 60 Pfd. bei $-2{,}5^0$ C. und 80 Pfd. bei -10^0 C., wenn $1^1/_6$ Aeq., 48 Pfd. bei $-2{,}5^0$ C. und 75 Pfd. bei -10^0 C., wenn $^3/_4$ Aeq. Chlornatrium in Lösung gekommen sind.

Im hohen Grade überraschend ist die Schnelligkeit, mit welcher das Glaubersalz durch Benutzung blosser Nachtfröste gewonnen wird. In der ersten Nacht sind die Flüssigkeiten in den etwa 10 Centimeter (4 Zoll) hoch gefüllten Feldern des Salzgartens so weit abgekühlt, dass sich ein 1 Zoll hoher Glaubersalzniederschlag gebildet hat. Derselbe bleibt liegen, die überstehende Mutterlauge wird, bevor eine Wiedererwärmung statt finden kann, auf die nächsten Felder abgelassen. In der zweiten Nacht wird über den ersten Niederschlag eine neue Füllung von 10 Centimeter frischer Lauge gegeben und bis zum folgenden Morgen eine zweite gleich dicke Schicht über der ersten niedergeschlagen. Auf diese Weise wird aus

noch eine dritte und vierte Nacht verfahren, bis die niedergeschlagenen Glaubersalzschichten 4—5 Zoll Mächtigkeit haben. Die Gewinnung der Ernte erfolgt dann im Laufe des Tages, um die Felder für die folgende Nacht wieder frei zu erhalten. Man rechnet auf jede Frostnacht für eine Fläche der obersten Felder von einem Quadratmeter eine durchschnittliche Gewinnung von 30 Kilogrm. krystallisirten Glaubersalzes, entsprechend 13 Kilogrm. calcinirtem Glaubersalz.

In Stassfurt würde man im Winter mindestens 30 Frostnächte rechnen dürfen und auf einer ähnlichen Anlage von 20 Feldern zu 800 Quadratmetern würden dort jährlich 288,000 Centner Glaubersalz sich gewinnen lassen. Die grössere Intensität der Kälte würde aber den Anschlag auf 340,000 Centner krystallisirten oder 150,000 Centner calcinirten Salzes erhöhen.

Chlorkalium. Die Mutterlauge von den Salzpfannen geht in Krystallisirgefässe, worin sich der Gehalt derselben an Chlorkalium fast vollständig in dem bekannten Doppelsalz von Chlorkalium-Magnesium (Carnallit) abscheidet, weil dieses Salz in einer kalten concentrirten Lauge von Chlormagnesium nur äusserst wenig löslich ist. Aus dem Doppelsalz wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser der grösste Theil des Chlorkaliumgehalts sogleich rein erhalten. Das Waschwasser, in welchem nebst dem Chlormagnesium etwa ein Viertel des Chlorkaliums gelöst ist, wird wieder eindampft und abermals krystallisirt. Die Mutterlauge ist werthlos.

Frostmaschinen. Die Carré'schen Frostmaschinen von je 50,000 Calorien stündlicher Leistung, welche auf der französischen Saline Giraud im Betriebe sind, arbeiten mit Ammoniak, welches abwechselnd aus einer gesättigten wässerigen Lösung unter hohem Drucke abdestillirt und condensirt, dann in dem Frostgefässe verflüchtigt und wiederum von einer schwachen wässerigen Lösung absorbirt wird. Nach erfolgter Sättigung mit Ammoniak wird die so regenerirte wässerige Lösung durch eine kleine Pumpe auf den Destillirkessel zurückgepumpt. Die zur Absorption dienende schwache wässerige Lösung wird aus dem unteren Theile des Destillirkessels entnommen, so dass ein vollständiger zweifacher Kreislauf von dem Destillirkessel nach dem Absorptionsgefässe (Regenerator) und zurück statt findet.

Die Heizung des Destillirkessels der Maschine erfolgt nicht durch directes Feuer, sondern durch hochgespannte Dämpfe mittelst Schlangenröhren. Eine besondere neben dem Frostgebäude befindliche Kesselanlage liefert den erforderlichen Dampf von sieben Atmosphären Ueberdruck. Die Destillation des Ammoniakgases erfolgt gleichfalls unter der sehr hohen Spannung von acht Atmosphären. Die Maschinen erfordern eine grosse Menge Kühlwassers, welches durch eine besondere Pumpe herbeigeschafft und dem nahen Canale entnommen wird. Nach Pouillet's Berechnung würde eine Maschine von der Leistung von 50,000 Calorien in der Stunde 10 Cubikm. Wasser erfordern und zwar zur Hälfte für den Liquefactor (worin Ammoniak sich condensirt), zur Hälfte für den Regenerator, worin das verdampfte Ammoniakgas durch schwache wässerige Lösung absorbirt wird. Sämmtliche Gefässe, Röhrenleitungen und Hähne sind aus Schmiedeeisen und Gusseisen sehr gut hergestellt, so dass nur äusserst geringe Verluste an Ammoniak entstehen, welche sich leicht ersetzen lassen und wenig kosten. Die sonstige Unterhaltung des Apparates erfordert ausser den Liederungen der Pumpen kaum eine besondere Wartung. Einmal gehörig in Gang

gesetzt, können die Frostmaschinen Monate lang ohne die geringste Unterbrechung fortarbeiten. Zum Pumpen der Kühlwasser, so wie zum Betriebe der Pumpen für die regenerirte Ammoniaklösung und zur Bewegung der Paternosterwerke zum Austragen des Glaubersalzes dient eine besondere Dampfmaschine von 20 Pferdekräften.

Nach den vom Verf. erlangten Nachrichten erfolgen stündlich bei gutem Gange in einem Apparate aus 2,4 Cubikmeter verdünnter Lauge von 25° B. 103 Kil. calcinirtes Glaubersalz; an ursprünglicher Lauge von 28° B. werden also annähernd verarbeitet $^{10}/_{11}.2.4 = 2{,}18$ Cubikmeter. Auf 1 Cubikmeter dieser Lauge erfolgen also 47,5 Kil. NaO, SO^3, entsprechend $^{60}/_{71}.47{,}5 = 40{,}1$ Kil. MgO, SO^3: der Gehalt eines solchen Volums soll 90 — 100 Kil. an Bittersalz ($MgO, SO^3 + 7$ aq), also durchschnittlich an wasserfreier schwefelsaurer Magnesia $^{60}/_{123}.95 = 46{,}3$ Kil. betragen. Der Verlust an schwefelsauren Salzen berechnet sich auf 1 Cubikmeter zu

$$46{,}3 - 40{,}1 = 6{,}2 \text{ Kil. } MgO, SO^3, \text{ oder}$$

$$100 . \frac{6{,}2}{46{,}3} = 13{,}4 \text{ Proc.}$$

Im Grossen soll sich das Ausbringen indess nur auf 20 — 28 Proc. stellen. Die stündliche Leistung eines guten Apparates lässt sich etwa so stellen:

103 Kil. NaO, SO^3 entsprechen $\frac{161}{71}.103 = 233$ Kil. $NaO, SO^3 + 10$ aq.

1 Cubikmeter verdünnter Lauge von 25° B. wiegt 1210 Kil., also 2 Cubikmeter $2{,}4.1210 = 2904$ Kil.

Von diesem Gesammtgewicht bleiben in der Mutterlauge $2904 - 233 = 2671$ Kil. Bei gutem Gange, also etwa im Sommer, dürfte von der in den frischen Laugen enthaltenen Wärme eine solche Menge durch die abgehenden ausgefrorenen Laugen aufgenommen werden, dass 80 Proc. der in den letzteren enthaltenen Kälte zur Wiederbenutzung kommen. Von dem Gesammtgewicht der frischen Lauge bleibt dann auch gewissermassen bis zu der Frosttemperatur von — 17° C. nur die Differenz abzukühlen, welche von der ausgefrorenen Lauge nicht gekühlt werden kann. Die abzukühlende Differenz beträgt

$$2904 - \frac{80}{100} . 2671 = 2904 - 2136 = 768 \text{ Kil.}$$

Dazu kommt die latente Wärme von 226 Kil. krystallisirten Glaubersalzes, welches bei der Krystallisation gebunden wird und nach Donny 50 Calorien beträgt. Die specifische Wärme der Mutterlauge soll nach demselben 0,82 der specifischen Wärme des Wassers gleichkommen.

Nimmt man an, dass im Sommer die Mutterlauge aus dem Vorrathsbehälter mit einer Temperatur von + 23° C. ankomme, so beträgt die durch die Abkühlung zu bewirkende Temperaturerniedrigung $23 + 17 = 40°$ C.

Theoretisch würde eine Frostmaschine im Sommer bei gutem Gange stündlich folgende Wärmemengen zu absorbiren haben:

zur Kühlung der Lauge	$768.40.0{,}82 = 25{,}190$ Cal.
	$226. 50 = 11{,}300$ „
zusammen.....	36,490 Cal.

Von den 50,000 Calorien Nominalleistung würden danach im Sommer durch Ausstrahlung u. dergl. $50{,}000 - 36490 = 13510$ Calorien oder 27,0 Proc. verloren gehen. Es ist dieses nicht unwahr-

scheinlich, weil die Frost- und Austauschgefässe, so wie die stark abgekühlten Röhrenleitungen gar nicht durch schlechte Wärmeleiter gegen Erwärmung geschützt sind. Die dicken Krusten von schneeartigen Eisbildungen, welche sich aus der Luft an den Gefässwänden absetzen, sind sehr geeignet, den Gefässen bedeutende Wärmemengen mitzutheilen.

Im Winter aber ist die nutzbare Leistung der Frostmaschine noch geringer.

Die Kosten einer Frostmaschine von stündlich 50,000 Calorien Leistung sollen 21,333 ℔ betragen, die Kosten für die metrische Tonne calcinirtes Glaubersalz sollen jetzt 100 Francs, künftig bei geregeltem Betriebe etwa 70 Francs betragen, also für den Centner jetzt $1^1/_3$ ℔, später 28 *sgr.*

Der Verf. ist der Meinung, dass in Stassfurt die Kosten sich ansehnlich billiger stellen werden.

Allgemeines über die künstlichen Frostmittel. — Die Mittel zur Erniedrigung der Temperatur unter den Gefrierpunct sind bekanntlich:

1) die chemischen Reactionen der sogenannten Kältemischungen;
2) die rein mechanische Wirkung der Ausdehnung von Gasen;
3) die physikalische Eigenschaft der Flüssigkeiten, beim Uebergang in den gasförmigen Zustand bedeutende Wärmemengen zu binden: die latente Wärme der Verdampfung oder Verdunstung.

Kältemischungen. — Eis oder Schnee mit gewissen leicht löslichen Salzen oder auch Säuren vermischt, ist im Stande, die Temperatur beträchtlich unter den Nullpunct des Thermometers herabzubringen. Chlorkalium ist eins der wirksamsten Salze. In der Regel bedient man sich des wohlfeileren Chlornatriums und neuerdings des noch wohlfeileren und wirksameren Stassfurter Abraumsalzes.

Die Kirk'sche Frostmaschine soll der Carré'schen an Zweckmässigkeit nachstehen.

Das wirksamste Frostmittel ist die Verdampfung von Flüssigkeiten, weil erstens die bei der Dampfbildung absorbirte Wärmemenge sehr gross im Verhältniss zu der Dampfmenge ist und sodann die Anwendung mechanischer Motoren bei der Verdampfung und Zurückführung der Dämpfe in den flüssigen Zustand eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Die bei der Verdampfung von 1 Kilogramm Flüssigkeit gebundene Wärme beträgt u. A.

bei Wasser.....	540	Calorien
„ Ammoniak....	500	„
„ Alkohol.....	200	„
„ Schwefeläther..	90	„

Schwefeläther ist in England und Frankreich benutzt worden. Die Maschinen hatten aber ausser der Feuergefährlichkeit des Aethers den Nachtheil, starke Motoren zum Betriebe der Luftpumpen behufs Verdichtung der Aetherdämpfe zu erfordern. Nach einer Prüfung lieferte eine Carré'sche Maschine von 2 — 3 Pferdekräften in $1^1/_2$ Stunden 100 Kil. Eis.

Schwefelkohlenstoff. — Eine Eismaschine mit Benutzung von Schwefelkohlenstoff hat vom Jahre 1859 bis 1863 in Berlin in Betrieb gestanden, diese erfordert 3 bis 4 Pferdekräfte, liefert stündlich 1 Centner Eis, also halb so viel als eine Carré'sche Maschine, aber 3 — 4 mal mehr als eine Kirk'sche Luftmaschine.

Ammoniak. — Bei grösseren Apparaten wird die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit des Handels benutzt.

Methylamin ist von Tellier in Paris benutzt worden. Man verspricht sich davon Vortheile vor dem Ammoniak. Weitere Prüfungen müssen über die Nutzbarkeit entscheiden.

Die Carré'sche Ammoniakmaschine. — Diese Maschine ist schon sehr verbreitet, aber auch sehr theuer, 2 bis $1\frac{1}{5}$ Francs für die Calorie. Die Füllung mit den nöthigen Flüssigkeiten und andere Kosten betragen etwa noch die Hälfte des Preises der Maschine selbst.

Die Kosten von 1 Centner Eis an Steinkohlen und Löhnen werden gegen $4\frac{1}{2}$ *sgr* betragen.

Gut eingerichtete Eiskeller dürften in Norddeutschland der Eismaschine günstige Concurrenz bieten.

Glaubersalzdarstellung aus Stassfurter Abraumsalz. — In Stassfurt und Leopoldshall kommen für die Glaubersalzdarstellung nach dem gegenwärtigen Stande der Verhältnisse dreierlei Rohstoffe in Betracht:

1) die Rückstände der Chlorkalium-Fabriken;
2) das ausgesottene Kieseritsalz;
3) das kieserithaltige Steinsalz.

Rückstände der Chlorkalium-Fabriken. — Die schwerlöslichen Bestandtheile des Kalisalzes, welche bei der Auslaugung desselben mit heissem Wasser zurückbleiben und als unverwendbar auf die Halde gestürzt werden, häufen sich bei den Kalisalz-Fabriken so sehr an, dass sie dem Betriebe hinderlich werden.

Die Rückstände sollen enthalten:

15 — 25 Proc. Kieserit,
10 — 15 „ unlösliche Bestandtheile,
60 — 75 „ Steinsalz und Wasser.

Die Winterarbeit würde hier besonders nützlich sein.

Eine Chlorkalium-Fabrik, welche im Jahre 300,000 Centner rohes Salz verarbeitet, liefert etwa 100,000 Centner Rückstände darin sind etwa 20,000 Centner schwefelsaure Magnesia enthalten welche bei 75 Proc. Ausbringen des Sulfatgehalts in runder Summe 18,000 Centner calcinirtes Glaubersalz giebt. Bei Annahme einer jährlichen Zahl von 30 kalten Nächten zur Glaubersalzfabrikation würden in Einer Nacht 600 Centner Glaubersalz (calcinirtes) gewonnen werden müssen. Bei 3 Pfd. Gewinnung auf 1 Quadratfuss würden etwa $2\frac{3}{4}$ Morgen Land zu den Anlagen erfordert werden, welche etwa 3000 ℛ kosten, die übrigen Kosten würden circa 13,000 ℛ, zusammen 16,000 ℛ betragen. 15 Proc. zur Verzinsung und Amortisation 2400 ℛ. Die Auflösungs- und Calcinirkosten betragen pr. Centner etwa 15 *sgr*. Bei einem Verkaufspreise von $1\frac{1}{3}$ ℛ pr. Ctr. würde sich der Reinertrag auf 15,000 ℛ berechnen. So würde ein günstiger Winter die Anlagekosten ziemlich decken. Müsste das Rohmaterial mit 15 *sgr* pr. $5\frac{1}{2}$ Centner gekauft werden, welche 1 Centner calcinirtes Glaubersalz liefern, so würde sich der Reinertrag um den Ankaufspreis mindern, also um $2\frac{3}{4}$ *sgr*.

Bei einer Verarbeitung von 900,000 Centner Kalisalz kommen 300,000 Centner Rückstände und daraus circa 55,000 Centner calcinirtes Glaubersalz = 73,000 ℛ in Rechnung.

Die Production an Chlorkalium würde $\frac{900{,}000}{7\frac{1}{2}} = 120{,}000$ Ctr. betragen im Werthe von 400,000 — 500,000 ℛ. Durch Mitgewinnung von Glaubersalz würde der Werth der Chlorkaliumfabrikation um 14 — 18 Proc. gesteigert werden. Dr. L. F. Bley.

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten.
1866. No. 3.

Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften, herausgegeben v. d. naturwissensch. Verein in Hamburg. 5. Bd. 1. Abth. Imp.-4. Hamburg, Nolte. 2/3 ℛ.

Annales musei botanici Lugduno-Batavi. Edid. Dir. Prof. F. A. Guil. Miquel. Tom. II. Fasc. 6. gr. Fol. Leipzig, Fr. Fleischer. 1 ℛ 21 *ngr.*

Archiv für Anthropologie. Zeitschrift für Naturgeschichte u. Urgeschichte des Menschen. Herausg. v. A. Ecker u. L. Lindenschult. 1. Heft mit 46 Holzst. gr. 4. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 3 ℛ.

Archiv für Naturgeschichte. Herausg. v. Prof. Dr. F. H. Troschel. 32. Jahrg. 1866. 2 Bde. à 3 Hefte. gr. 8. Berlin, Nicolai's Verlag. 8 ℛ.

Artus, Prof. Dr. Wilib., Atlas aller in den neuesten Pharmakopöen Deutschlands aufgenommenen Gewächse nebst Beschreibung u. Diagnostik der Pflanzen in pharmakognost. u. pharmakologischer Hinsicht. Mit 30 illum. Kupftaf. 21—26. Lief. hoch 4. Leipzig, Baensch's Verl. à 1/2 ℛ.

Arzneitaxe, neue, für das Königreich Hannover, vom J. 1866. gr. 8. Hannover, Hahn. 6 *ngr.*

Barth, Analyse der Salzsoole u. Mutterlauge der Saline zu Hall in Tyrol. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

Bischoff, Prof. Dr. Th. L. W., neue Beobachtungen zur Entwickelungsgeschichte des Meerschweinchens. gr. 4. München, Franz in Commiss. 28 *ngr.*

Bock, Prof. Dr. C. E., das Buch vom gesunden u. kranken Menschen, mit 73 Abbild. 7. Aufl. 1. Lief. 8. 112 S. Leipzig, Keil. 1/4 ℛ.

— Supplem.-Band zu allen Ausgaben von des Verf. Buch vom gesunden und kranken Menschen. 2. Aufl. 1. Lief. 8. 96 S. Ebendas. 1/4 ℛ.

Böhm, Jos., Sind die Bastfasern Zellen oder Zellfusionen? Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 4 *ngr.*

Brauns, Dr. D., der Sandstein bei Seinstadt und die in ihm vorkommenden Pflanzenreste. gr. 4. Cassel, Fischer. 1 1/3 ℛ.

Bronn, Prof. Dr. H. G., die Classen und Ordnungen des Thierreiches. Mit Abbild. 3. Bd. Weichthiere: Malacozoa. Von Prof. Dr. Keferstein. 42—48. Lief. und 5. Bd. Gliederfüssler. Arthropoda. Von Dr. A. Gerstäcker. 1. Lief. Lex.-8. Leipzig, C. F. Winter. à Lief. 1/2 ℛ.

Cürie's, P. F., Anleitung die im mittleren u. nördl. Deutschland wildwachsenden und angebauten Pflanzen zu bestimmen. 11te verb. Aufl. 1866. 1 ℛ.

Daiber, Gymn.-Lehr. J., Taschenbuch der Flora von Würtemberg. gr. 16. Tübingen, Osiander. 2/3 ℛ.

Römer, Frd. Ad., Beiträge zur geolog. Kenntniss des nordwestl. Harzgebirges. 5. Abth. 4. Ebd. $2^2/_3$ ₰.

Schlegel, Dir. Dr. Frz., die zoologischen Gärten Europas. 8. Mit eingedr. Holzschn. Breslau, Mälzer. $12^1/_2$ *ngr.*

Schleiden, Dr. M. J., das Meer. 2—8. Lief. Lex.-8. Berlin, Jasso Nachf. 24 *ngr.*

Schubert, Dr. F., Lehrbuch der techn. Chemie für Schulen. 2te Aufl. gr. 8. Erlangen, Enke's Verl. 2 ₰ 28 *ngr.*

Spiller, Prof. Ph., populäre Physik für Handwerker. 16—18. Lief. gr. 8. Berlin, Oehmigke's Verl. $^1/_6$ ₰.

Stein, Bergmstr. C. A., über das Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in der Lahn- u. Dillgegend. gr. 8. Wiesbaden, Niedner. 12 *ngr.*

Verhandlungen des naturhistor. Vereins der Rheinlande und Westphalens. Herausg. v. Dr. C. J. Andrae. 22. Jahrg. gr. 8. Bonn, Cohen & Sohn. 2 ₰.

Willkomm, Prof. Dr. Mor., die mikroskopischen Feinde des Waldes. 1. Heft. Lex.-8. Dresden, Schönfeld. 2 ₰ 24 *ngr.*

Wolff, Dir. Ew. und B. Hirsch, die Prüfung der Arzneimittel: nebst Anleitung zur Revision der öffentlichen und Privat-Apotheken. gr. 8. Berlin, v. Decker. $2^3/_4$ ₰.

Zeitschrift, österreich. botanische. Herausg. v. Dr. Alex. Skofitz. 16. Jahrg. gr. 8. Wien, Gerold's Sohn. $3^1/_3$ ₰.

— pharmaceutische, für Russland. Herausg. von der pharm. Gesellschaft in Petersburg. Red. von Dr. A. Casselmann. Mai bis Decbr. 1866. 8 Hefte. Lex.-8. Petersburg, Münx. 4 ₰.

E.

Register über Band 125, 126, 127 und 128 der zweiten Reihe des Archivs der Pharmacie.

Jahrgang 1866.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an.)

I. Sachregister.

A.

Aachener Quellen 128, 188. 190.
Abietinsäure-Anhydrid 126, 246.
Abkühlung 125, 145.
Aceconitsäure 128, 141.
Aceton zur Auflösung von Harzen 125, 125.
Acetopyrophosphorige Säure 125, 293.
Aconitin 128, 174.
Aesculus Hippocastanum, Gerbstoff dess. 128, 148.
Aether aceticus darzustellen 128, 212.
— Eigenschaften 125, 287.
— zusammengesetzte 126, 141.
Aetherbildung 125, 286.
Aetherische Oele abzuscheiden 126, 178.
— — aufzubewahren 126, 178.
— — Prüfung 126, 178.
Aetherisches Oel von Myrtus Pimenta 126, 241.
Aethiops Malouini 126, 175.
Aethyldiacetsäure 125, 36.
Aethyldiacetsaures Methyl 125, 201.
Aethylen-di-methylencarbonsäure 125, 36.
Aethylen-di-methylencarbonsaures Methylen 125, 201.
— Aethylen 125, 48.
Aethyloxyd, viertelkohlensaures 125, 288.
Aetzkali- u. Aetznatronlauge, reine 126, 83.
Aga Aga, eine neue Gelatine 127, 282.
Agriculturchemische Notizen 125, 248.
Aldehyd und Cyanamid 125, 179.
Alkaloide zu prüfen 126, 176.
Alkalien, molybdänsaure 128, 193.
Alkoholgährung, calorische Erscheinungen bei derselben 125, 186.
Allylen 126, 135.
Allancourter Bitterwasser 127, 186.
Aloë durch schmelzendes Kali zersetzt 127, 164.
— enthält Paracumarsäure 127, 166.
Alumium 127, 151, 152.
Ameisen einzusammeln 125. 252,
Ameisensäure, Synthesen derselben 125, 183.
Ammoniak im Harne zu bestimmen 127, 182.
— zu salpetriger Säure zu verbrennen 125, 254.
Ammoniakgehalt der Pflanzen 127, 237.
Amygdalin quantitativ zu bestimmen 125, 223.
Analytische Anwendung des

unterschwefligsauren Natrons 127, 83.
Anemonin 126, 244.
Anilin 126, 162.
Anilinblau (Bleu de nuit) 126, 161.
Anilinfarben, Gefährlichkeit ders. zum Färben von Conditoreiwaaren und Liqueuren 126, 163.
Anilinpurpur 126, 161.
Anilinroth (Fuchsin) zur Unterscheidung der Baumwolle von Leinen 127, 171.
Anchoïnsäure 126, 149.
Annaberger Erzgänge 128, 253.
Antimon auf Kupfer 128, 245.
Antimonige Säure 128, 244.
Antimonwasserstoff 128, 244.
Apatit ähnliches Fossil 126, 84.
Apocyneengifte 127, 125.
Apparat zur Destillation im luftverdünnten Raume 125, 262.
— zur Destillation von Steinkohlen- und Schieferölen 126, 154.
Aqua laurocerasi 126, 171.
— oxygenata, therapeutischer Nutzen ders. 125, 159.
Aräometerscala 128, 1.
Arbutin in Pyrola umbellata 128, 150.
Arnica 128, 177.
Arsengehalt der Salzsäure 125, 276.
Arsenigsaures Bleioxyd 128, 245.
Arsensaures Eisenoxydoxydul 128, 54.
Arsensaure Salze 126, 221.
Arsenwasserstoff 128, 244.
Asbest bei Destillationen 125, 158.
Augsburger Mauerbad 126, 114.
Azelsäure 126, 149.
Azobenzoësäure 125, 169.

B.

Batterie, constante galvanische 125, 151.
Baumwolle von Leinen durch Fuchsin zu unterscheiden 127, 171.
Bengalische Flammen 125, 134.
Benzil, Isomeres dess. 126, 229.
Benzoë durch schmelzendes Kali zersetzt 127, 160.
Benzoësäure, Darstellung 126, 239.
— Sublimation ders. 126, 214.
Benzoleïnsäure 126, 240.
Benzolreihe, Synthese von Kohlenwasserstoffen dieser Reihe 126, 157.
Berberin = Jamaicin 128, 176.
— Zersetzungsproducte desselb. 128, 260.
Bergamottöl 126, 242.
Bergbau, britischer 127, 256.
Berlinerblau, Analyse dess. 127, 73.
Bernsteinsäure 128, 132.
Bernsteinvorkommnisse 128, 92. 96. 97.
Bibrommaleïnsäure 128, 135.
Bier, kupferhaltig 125, 169.
— Phosphorsäurebestimmung 125, 284.
— Prüfung auf Aloëgehalt 125, 286.
— Säuregehalt dess. 125, 282.
Bierbrauer, Fassglasur 125, 286.
Bierbrauereien, Bierlagerkeller 125, 87.
Biere, Münchener 128, 223
Bierhefe Jahre lang aufzubewahren 125, 124.
Bierschankstätten, Revision ders. 125, 87.
Bittermandelöl, ätherisches, von Blausäure zu reinigen 126, 236
Bittermandelwasser 126, 237.
Bittersalz aus Magnesit 127, 193.
Bitterwasser 127, 186.
Blätter, Function ders. 128, 275.
— der Pflanzen, ob sie Kohlenoxyd aushauchen 128, 274.
Blausäure 125, 175.
Blei volumetrisch zu bestimmen 126, 77.
— von Zinn zu trennen 127, 77.
Bleichen der Leinwand mittelst Chlor 125, 137.
— vegetabilischer Gewebe 127, 169.

Bleigehalt des Brunnenwassers 125, 161.
Bleihaltige Schlacken im Lauriongebirge 126, 219.
Bleioxyd, drittel-arsenigsaures 128. 245.
Bleipflaster zu bereiten 126, 94.
Bleirauch der Bleihütten zu verdichten 128, 121.
Bleu de nuit 126, 161.
Blutlaugensalz 125, 112.
— Analyse dess. 127, 73.
Bohnen zu kochen 125, 128.
Bor, Eigenschaften desselben 126, 234.
Boracitsalmiak 127, 256.
Borax zur Wäschereinigung 125, 137.
Boronatrocalcit 128, 215.
Botanischer Garten in Breslau 128, 237.
Braunkohlen entwickeln Kohlensäure beim Lagern an der Luft 126, 228.
Brenzschleimsäure 128, 144.
Breslauer botanischer Garten 128, 237.
Britischer Bergbau 127, 258.
Brod aus ausgewachsenem Roggen 127, 279.
— Geschichte dess. 127, 275.
Bromangelicasäure 126, 142.
Bromessigsäurecyanid 125, 295.
Bromwasserstoff, Einwirkung auf mehratomige Säuren 125, 170.
Brunnenwasser, Blei- und Kupfergehalt dess. 125, 161.
Brunnenwässer, salpeterhaltige 126, 124.
Burtscheider Quellen 128, 188.
Buttersäure 126, 140.
Butyraldehyd 126, 138.

C.

Cadmiumoxyd löslich in geschmolzenem Aezkali 128, 248.
Cäment, hydraulischer, Oel zu demselben verwendbar 125, 123.
Cämentkästen, Gase in denselben 126, 231.
Cäsiumalaun 127, 143.
Cäsiumgewinnung aus Lithionglimmer 127, 140.
Caffeïn 128, 206.
Calabarbohne 126, 168. — 128, 192.
Calaït 127, 154.
Californisches Quecksilber 126, 96.
Calomel in Sublimat umgewandelt 128, 250.
Calomelpastillen, wurmtreibende 125, 253.
Campher ist kein Aldehyd 126, 243.
Camphresinsäure 126, 243.
Cantharidenvergiftung 128, 220.
Carballylsäure 128, 138.
Carnallit 127, 27.
Carotin, ein gefärbtes Cholesterin 126, 207.
Cassia fistula 126, 168.
Catechin 128, 160.
Catechu 128, 160.
Cartellieriquelle 127, 186.
Carlsbader Sprudelsäuerling 127, 183.
Cer, Lanthan und Didym 127, 257.
Cetraria vulpina 128, 152.
Cetylverbindungen 126, 144.
Characea contraria A. Br. 128, 177.
Charta nitrata 126, 181.
Chinaalkaloide 128, 171.
Chinabäume in Ostindien 127, 255.
Chinin, schwefelsaures 128, 171.
— volumetrisch zu bestimmen 126, 56.
Chinolin 128, 173.
Chlor und Methyl 125, 180.
— physiologische Function dess. in der Pflanze 126, 1.
— Reagens auf dasselbe 125, 166.
Chlorbromäthylen 126, 135.
Chlorcalcium 126, 172.
— Hygroskopicität dess. 125, 160.
Chlorkalk 126, 172.
Chlormetalle 127, 152.
Chlorsilber 127, 71.
Chokoladefabrikation, Revision ihrer Locale 125, 84.
Cholesterin in den Mohrrüben 126, 207.

Chromsaures Kali u. Schwefelsäure, ihre Wirkung auf organ. Stoffe 125, 173.
Chrysinsäure 128, 155.
Cinchona-Anpflanzungen in Britisch-Indien 126, 99.
Citronensaures Wismuthoxyd-Ammoniak 128, 140.
Coffeïndarstellung 128, 206.
Cohäsionsfiguren, flüssige 125, 141.
Collodium als Firniss 125, 124.
Concremente im Schweinefleisch 127, 205.
Conditoreien, Revision ders. 125, 84.
Conessin 128, 264.
Confitüren, kupferhaltige 128, 226.
Coniin 128, 175.
Conservirung des Holzes 127, 178.
Constantinsquelle zu Gleichenberg in Steyermark 126, 119.
Constitution der Materie 125, 141.
Copal in Aceton aufzulösen 125, 125.
Copalsorten 126, 167.
Coriarimyrtin 128, 151.
Couarinde 128, 163.
Cupressus sempervirens 126, 101.
Cuprum nitricum 128, 245.
Curare 128, 192.
Cyanamid mit Aldehyd 125, 179.
Cyanbildung 125, 174.
Cyanessigsäurebromid 125, 295.
Cystin 127, 183.
Cytisin 128, 262.
Cytisus Laburnum 128, 262.

D.

Darwin's Transmutation 128, 189.
Dehydracetsäure 125, 208.
Destillation im luftverdünnten Raume 125, 262.
Destillationen mit Asbest 125, 158.
Destillirte Wässer 125, 251.
Dextrin, Vorkommen in den Pflanzen 127, 214.
Dialyse zur Auffindung von Alkaloiden und Bitterstoffen 128, 167.
Diäthylsulfan 125, 292.
Diamant 126, 224.
Diamantkitt 125, 124.
Dicarbonsäuren 128, 131.
Didym, Cer und Lanthan 127, 257.
Diluvialsand 125, 250.
Dimethylacetal 125, 182.
Drachenblut durch schmelzendes Kali zersetzt 127, 163.
Drittel-arsenigsaures Bleioxyd 128, 245.
Droguenhandlungen, Revision ders. 125, 80.
Drummond'sches Kalklicht 125, 133.
Düppelpapier 125, 135.

E.

Ebbe und Fluth, ihr Einfluss auf die Rotation der Erde u. die mittlere Bewegung des Mondes 125, 141.
Ebenholz, Surrogate 127, 273.
Eifel, Vegetation der hohen 128, 186.
Eis, Eigenthümlichkeit desselb. 125, 160.
Eisenchloridlösung 128, 106.
Eisenmennige 126, 183.
Eisenoxyd, neutrales schwefelsaures, ein Reinigungsmittel des Wassers 125, 161.
— von Phosphorsäure zu trennen 127, 176.
— von Thonerde zu trennen 127, 75.
Eisenoxydsalze, empfindlichste Reaction auf dieselben 127, 267.
— und Ferridcyankalium 128, 107.
Eisenpräparate, Bestimmung ihres Eisengehalts 125, 26.
Eisensilicate 127, 263. 265.
Eisenverbrennung in comprimirtem Sauerstoffgase 127, 266.
Eiszeit 125, 148

Elektrische Eigenschaften des Pyroxylins 125, 149.
— Fische 125, 153.
Elektrisches Tourniquet 125, 149.
— Verhalten der in geschmolzene Substanzen getauchten Metalle 125, 149.
Elektrisirmaschine mit Schwefelscheiben 125, 151.
Elektrochemisches Zuspitzen von Metalldrähten 125, 152.
Elektromagnete mit nicht isolirten Drahtwindungen 125, 152.
Elfenbeinsurrogate 127, 273.
Emser Felsenquelle 127, 185.
Erbsen zu kochen 125, 128.
Erde, Klima ders. zur paläozoën Zeit 125, 146.
Erzgänge zu Annaberg 128, 253.
Essig zu prüfen 126, 175.
Essigäther 128, 212.
Essigsäure 125, 29. 201.
Eugensäure 125, 141.
Evernia vulpina 128, 152.
Everniin 128, 154.
Extracte, narkotische, Prüfung auf ihren Gehalt an Alkaloiden oder sonst wirksamen Bestandtheilen 125, 19.

F.

Fahlerze, Kobalt- und Nickelgehalt ders. 128, 107.
Farbstoff in Cetraria vulpina (Evernia vulpina) und Parmelia parietina 128, 152.
— rother, aus Faulbaumrinde 126, 52.
Fasern, vegetabilische, zu bleichen 127, 169.
Faulbaumrinde, rother Farbstoff aus ders. 126, 52.
Fäulniss des Holzes zu verhüten 125, 127.
Fermente, lösliche 125, 184.
Ferridcyankalium, Reaction dess. auf Eisenoxydsalze 128, 107.
Fette, Verseifung durch Schwefelalkalien 126, 150.
Feuerungsanlagen, rauchverzehrende 125, 130.
Filtriren bei Luftabschluss 125, 157.
Filtrirstäbe 125, 252.
Firniss aus Collodium 125, 124.
Firnisse, Aceton zur Bereitung ders. 125, 125.
Fische, elektrische 125, 153.
Flammen, bengalische 125, 134.
Flora vom Winterberg bei Arensberg 128, 186.
Fluorchromsaures Kali 128, 117.
Fluornatrium mit phosphorsaurem Natron 128, 6.
Franzenbader Loimannsquelle 127, 186.
Frostmaschinen 128, 281.
Früchte, Stoffmetamorphose während ihres Reifens 126, 21.
Fuchsin zur Unterscheidung der Baumwolle von Leinen 127, 171.

G.

Gallerte 127, 282.
Gase in den Cämentkästen 126, 230.
— spec. Wärme ders. 125, 149.
Gasanalyse 126, 231.
Gasarten, welche von festen Körpern absorbirt sind 128, 21.
Gasexplosionen, Vorsichtsmassregeln gegen dieselben 125, 296.
Gastrolobium bilobum Hooker 128, 79.
Geheimmittel 126, 183.
Gelatine 127, 282.
Generalrechnung des Apotheker-Vereins in Norddeutschland für 1864 126, 257.
Gerbmehl 128, 145.
Gerbstoff der Rosskastanie 128, 148.
Gerbstoffbestimmung 128, 146.
Gespinnste, vegetabilische, zu bleichen 127, 169.
Gewebe vegetabil. Fasern zu bleichen 127, 169.
Gewerbestätten, technische, sanitätspolizeiliche Revision derselben 125, 80.
Gewicht, specif. 125, 144.

Giftwiesen in Westaustralien u. Nordamerika 128, 71.
Glasscheiben mit einem krystallinischen Ueberzuge zu versehen 125, 130.
Glaubersalzgewinnung 128, 280.
Gleichenberger Constantinsquelle in Steyermark 126, 119. — 127, 184.
Gletscher, unterirdischer, auf der Dornburg bei Nassau 127, 133.
Glycerin 126, 177.
— zur Wäschereinigung 125, 137.
Glycerinpomade gegen Kleienflechte 126, 136.
Glykoweinsäure 128, 136.
Gold, löslich in Säuren 128, 256.
Goldchlorid 127, 152. 128, 258.
Goldextraction 128, 255.
Goldpulver zur Porcellanvergoldung 128, 258.
Goldsalz 128, 257. 258.
Goldtinte 126, 183.
Grammgewicht als Medicinalgewicht 126, 95.
Gréoulx 127, 188.
Guajakharz, Zersetzungsproducte dess. 126, 248.
Gutta-Percha-Surrogate 126, 244.
Gyps, Einwirkung dess. auf die Vegetation der Kleepflanze 128, 227.

H.

Haller Jodquellsalz 126, 122.
Harn, Zuckergehalt dess. 127, 180.
Harnsäure 126, 175.
— in einer Leiche 126, 212.
Harnstoffbestimmung 127, 182.
Harze in Aceton zu lösen 125, 125.
— Zersetzung durch schmelzendes Kali 127, 159.
Harzbildung 126, 244.
Harzleim für Papierfabrikation 125, 137.
Hefe 125, 278.
Hefebildung, Theorie ders. 125, 193.
Heilmittelformen der Wiener Kliniken 126, 183.
Heilquellen im Orient 128, 103.
Herba de rato 127, 93.
Hochberger Quelle 127, 184.
Holz vor Fäulniss zu schützen 125, 127.
— zu conserviren 127, 178.
Holzessig 125, 180.
Holzstoff im Druckpapier zu erkennen 127, 179.
Hölzer, ihre Zerstörung an der Atmosphäre 127, 270.
Hyänasäure 126, 146.
Hygroskopicität des Chlorcalciums und der Schwefelsäure 125, 160.
Hyoscyamin 127, 102.

I.

Imnauer Quellen 127, 187.
Indium zu gewinnen 128, 119.
Inosit, Vorkommen desselben 128, 128.
Ionische Inseln, ihre Naturproducte 125, 115.

J.

Jalappenharz, Verfälschung nachzuweisen 128, 67.
Jamaicin=Berberin 128, 176.
Javelle'sche Lauge zum Bleichen der Leinwand 125, 127.
Jodquellsalz, Haller 126, 122.
Jodsaures Natron-Jodnatrium 126, 74.
Jodtinctur, Vergiftung durch die Application auf die Haut 126, 124.
Jodwasserstoffsäure, ihre Wirkung auf Verbindungen, welche Jod substituirt enthalten 125, 171.
Johannisbrunner Mineralwasser (Mähren) 126, 117.

K.

Kaffeïn 128, 206.
Kainit 127, 41. 58.
Kali, fluorchromsaures 128, 117.
— kohlensaures Natron- 127, 135.
Kalilauge, reine 126, 83.

Kalisalpeter 127, 135.
— auf Natronsalpetergehalt zu prüfen 126, 134.
Kaliumplatincyanür als Reagens auf Alkaloide 126, 176.
Kalk, phosphorsaurer 127, 60.
— sog. Wiesenkalk 125, 248.
Kalkbestimmung 127, 147.
Kalkgebirge, Entstehung derselben aus Meerwasser 128, 192.
Kalklicht, Drummond'sches 125, 133.
Kamala 128, 163.
Kartoffeln, Solaningehalt derselben 126, 164.
Katalytische Erscheinungen 125, 156.
Kaufläden, Revision derselben 125, 80.
Kautschuk, künstliches 125, 124.
Keimung, chem. Untersuchungen über dieselbe 128, 264.
Keller von Schimmel zu säubern 125, 128.
Kieselsäure nachzuweisen 126, 134.
Kieserit 127, 47, 58.
Kino 128, 160.
Kirschlorbeerwasser 126, 171.
Kitt, der in Wasser und Feuer aushält 125, 123.
Klausenquelle nächst Gleichenberg in Steyermark 126, 120.
Klausner Stahlwasser 127, 185.
Klebmittel, ostind. Pflanzenpapier 125, 126.
Kleepflanze, Einwirkung des Gypses auf die Vegetation derselben 128, 227.
Klima der Erde zur paläozoën Zeit 125, 146.
Knochenkohle 126, 226.
Kobalt 128, 253.
— und Nickel in Fahlerzen 128, 107.
— — — von Mangan zu trennen 127, 75.
Kobalthyperoxyd 128, 108.
Kobaltoxyd, schwefelsaures 127, 92.
Kohle von Zwickau 126, 152.
Kohlenbergwerke 126, 227.
Kohlendunstvergiftung 127, 91.
Kohlenoxyd-Aushauchung der Pflanzen 128, 274.
Kohlensaures Natron-Kali 127, 136.
Kohlensäure-Entwickelung der Braunkohlen beim Lagern an der Luft 126, 228.
Kohlensäure-Prüfung 127, 203.
Kohlenstoffsäuren, einbasische 125, 29. 201.
Kohlenvorrath der Erde 126, 224.
Kohlenwasserstoff, neuer, im Theeröl 126, 156.
Kohlenwasserstoffe, gasförmige und ölige, beim Lösen des Roheisens in Salzsäure gebildet 127, 268.
Kohlenwasserstoffgas der Kohlenbergwerke 126, 227.
Krahn, billiger 125, 252.
Kräuter-Elixir von Lampe 127, 107.
Kreosot 126, 30.
Kreosot-Natron 126, 235.
Kupfer auf Arsen zu prüfen 126, 174.
— im Biere 125, 189.
— mit Antimon zu überziehen 128, 245.
— Verbreitung dess. im Thierreiche 125, 72.
Kupferchlorür 128, 246.
Kupfergehalt alter Papiere 127, 172.
— des Brunnenwassers 125, 161.
Kupferhaltige Confituren 128, 226.
Kupferoxyd, salpeters. 128, 245.
Kupferwismuthers 128, 243.

L.

Laburnin 128, 262.
Lackmustinctur, spontane Entfärbung ders. 128, 155.
Lampe's Kräuter-Elixir 127, 107.
Landecker Schwefelquellen 127, 188.
Lang'sche Pillen 128, 250.
Lanthan, Didym und Cer 127, 257.
Lauriongebirge, Schlacken dess. 125, 121.

Laurit 127, 18.
Leberthran 126, 177.
Leinen von Baumwolle durch Fuchsin zu unterscheiden 127, 171.
Leinwand mittelst Chlor zu bleichen 125, 127.
Leopoldit 127, 35.
Leuchtgas, ein neues 126, 135.
— von Schwefelkohlenstoff zu reinigen 125, 295.
Linsen zu kochen 125, 128.
Liqueurfabriken, Revision ders. 125, 84.
Lithion aus Lithionglimmer 127, 140.
Lithionreiche Mineralquelle in England 126, 123.
Lithionglimmer benutzt zur Gewinnung von Caesium, Lithium, Rubidium und Thallium 127, 140.

M.

Maclurin 128, 156.
Magnesia 127, 150.
— lactica 126, 174.
— phosphorsaure Ammoniak- 127, 150.
— sulfurica depur. aus Magnesit 127, 193.
Magnesium als Beleuchtungsmittel 128, 189.
Magnium 127, 149.
Malonsäure 128, 132.
Mampé's bittre Tropfen 126, 183.
Mangan 128, 110.
— Trennung dess. von Kobalt und Nickel 127, 75.
Manganerze 126, 59. — 128, 112.
Manganhyperchlorid 128, 116.
Manganoxyde 128, 110.
Mannaregen bei Karput in Kleinasien im März 1864; 127, 284.
Mannit, Verbindungen dess. mit den alkalischen Erden 127, 285.
Marienbader Waldquelle 126, 116.
Materialhandlungen, Revision ders. 125, 80.
Matene, Constitution derselb. 125, 141.
Mauerbad in Augsburg 126, 114.
Medicinalgewicht 126, 95.
Mesoxalsäure 128, 128.
Metabrommaleïnsäure 128, 135.
Metallene Wasserleitungsröhren, ihr Einfluss auf die Beschaffenheit der Trinkwassers 125, 162.
Meteoreisenmassen, vorbomerische 127, 260.
Meteoriten von Taltal in Chile 127, 261.
Meteorstein von Buschhof bei Jacobsstadt in Kurland 128, 190.
Methyl und Chlor 125, 180.
Mineralquelle von Redrouth in Cornwall, reich an Lithion 126, 123.
Mineralwasser von Gleichenberg (Constantinsquelle) in Steiermark 126, 119.
— von Müllacken 126, 121.
— von Pyrmont 126, 106.
— von Schillingsfürst 126, 115.
Mineralwasseranalysen, ihre Zusammenstellung 125, 266.
Mineralwässer 125, 264.
Mirbanerõl 126, 239.
Mischung von Flüssigkeiten bewirkt Temperaturänderungen 125, 146.
Model, Eintheilung desselb. bei Aräometern mit gleichgradiger Scala 128, 1.
Mohrrübe 126, 193.
Molybdän, die niederen Oxyde dess. 128, 9.
Molybdänsaure Alkalien 128, 193.
Molybdänsaures Ammoniak als Reagens auf Phosphorsäure 126, 87.
Monocarbonsäuren 128, 131.
Monochloräther 125, 290.
Monosulfoäpfelsäure 128, 135.
Monosulfomilchsäure 126, 137.
Monosulfosalicylsäure 128, 135.
Morin 128, 156.
Moringerbsäure 128, 156.
Morphinbestimmung im Opium 125, 50.

Morphium in grossen Gaben 126, 185.
— nachzuweisen 126, 54.
Muconsäure 128, 144.
Mutterkorn im Roggenmehle nachzuweisen 127, 280.
Müllackener Heilquelle 126, 121.
Münzen zu reinigen 128, 253.
Mylos, die vulkanische Insel und ihre Theiotherme 125, 118.
Myrtus Pimenta, äther. Oel dess. 126, 241.

N.

Naphthalin zur Darstellung von Benzoësäure 126, 239.
Naphtylsulfhydrat 126, 163.
Narcein 128, 169.
Natron, kohlens. Kali 127, 136.
Natron, unterschwefligsaures 127, 73.
Natronhydrat 126, 172.
Natronlauge, reine 126, 83.
Natronphosphat 127, 138.
— mit Fluornatrium 128, 6.
Natronsalpeter 127, 135, 136.
Natron-Zinkoxyd, schwefelsaures 127, 66.
Nauheimer Soolquellen 127, 187.
Neu-Almaden, Quecksilber 126, 96.
Nickel und Kobalt in Fahlerzen 128, 107.
— von Kobalt und Mangan zu trennen 127, 75.
Nickelgehalt des Bleies 128, 109.
Nickelhyperoxyd 128, 108.
Nickelvitriol 128, 109.
Nicotin 128, 175.
Nitrobenzol 126, 238.
Nitroglycerin 128, 189.
— zum Felsensprengen 126, 88.
Nitrokörper durch Zinn- und Salzsäure zu reduciren 125, 169.

O.

Oel zu hydraulischem Cement verwendbar 125, 123.
Oele, ätherische, Abscheidung 126, 178.
Oelbilder zu regeneriren 125, 125.
Oelfarbensiccatif 125, 125.
Oelsamen, Keimung derselben 128, 268.
Oelsäure 126, 148.
Oleum Bergamottae 126, 242.
— Jecoris Aselli 126, 177.
— Neroli 126, 180.
— Rosarum 126, 180.
Olibanum 126, 166.
Olivenölbereitung in Andalusien 126, 147.
Opium 126, 165.
— Morphinbestimmung 125, 50.
Opiumpräparate in grossen Gaben angewendet 126, 185.
Opiumsorten, Untersuchung ders. 127, 209.
Orçin, ein Zersetzungsproduct der Aloë 127, 165.
— schwefels. Chinin 127, 292.
Organische Körper, durch ihre optischen Eigenschaften zu unterscheiden 125, 167.
— Stoffe zu zerstören, um ihre Mineralbestandtheile zu gewinnen 125, 173.
Orientalische Heilquellen 126, 103.
— Volksheilmittel 125, 258. — 126, 57, 218. — 128, 224.
Orleanfarbstoff 128, 162.
Ortstein 125, 250.
Ostindische Chinabäume 127, 255.
Ostindisches Pflanzenpapier 125, 126.
Oxaläther und Verbindungen die aus dems. erhalten werden können 127, 197.
Oxalsäure-Metamorphosen 127, 292.
Oxanilin 126, 160.
Ozon beschleunigt die Keimung der Samen 128, 274.
Ozon, Einfluss dess. auf Krankheiten 125, 159.

P.

Palicourea Marcgravii St. Hil. 127, 93.
Papiere, Kupfergehalt alter 127, 172.
Papierfabrikation 125, 137.
Papiergeld, noch aus seiner Asche zu erkennen 125, 136.

Parabrommaleïnsäure 128, 135.
Paracumarsäure 127, 166.
Paraffin zur Verfälschung des Wachses 126, 56.
Paraoxybenzoësäure 126, 250. — 127, 161. 164.
Pamelia parietina 128, 152.
Pastillen, wurmtreibende mit Calomel 125, 253.
Pectinkörper in der Runkelrübe 127, 282.
Pergamentpapier 127, 171.
Petroleum 126, 170.
Pfefferküchler, Revision ihrer Läden 125, 84.
Pflanze, ältestes Bild einer solchen 128, 96.
Pflanzen, Ammoniak- und Salpetersäuregehalt derselben 127, 237.
— ob dieselben Kohlenoxyd ausathmen 128, 274.
Pflanzenpapier, ostindisches 125, 126.
Pharmacie, Hebung derselben 125, 114.
Pharmaceutische Pulver aufzubewahren 126, 90.
Pharmakologische Notizen 128, 100.
Phenylalkohol, krystallinisch. Hydrat dess. 126, 157.
Phenylsäure zur Prüfung auf Salpeter 126, 170.
Phenylsäurehydrat, kryst. 126, 157.
Phloroglycin 127, 164. 291.
Phosphor, Oxydation desselb. 126, 131.
— Resorption dess. 128. 49.
— und unterschwefligsaures Natron 127, 80.
Phosphordämpfe in Zündholzfabriken 126, 132.
Phosphorit 127, 148.
Phosphorsaurer Kalk 127, 60.
Phosphorsaures Natron 127, 138.
— Natron-Fluornatrium 128, 6.
Phosphorsaure Salze 126, 221.
— Thonerde 127, 154.
Phosphorsäure von Eisenoxyd zu trennen 127, 76.
Phosphorsäureanhydrid 126, 132.
Phosphorsäurebestimmung 126, 220.
Phtalsäure zur Benzoësäuregewinnung dienend 126, 239.
Physostigma venenosum 126, 168.
Physostigmin 128, 192.
Pikringelb, explosive Eigenschaften dess. 126, 158.
Pikrinsaure Salze 126, 159.
Platintiegel, Ursache der Gewichtsabnahme ders. beim Glühen 125, 242.
Pökelflüssigkeit 125, 129.
Polyhalit 127, 50.
Porzellanvergoldung 128, 258.
Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung pro 18^{64} 125, 19.
— — — pro $18^{65}/_{66}$ 125, 25.
— der Lehrlinge pro $18^{64}/_{65}$ 125, 2
— — — pro $18^{65}/_{66}$ 125, 2
Presse von Reuleaux 125, 129.
Propylaldehyd 126, 15
Protocatechusäure 126, 249.
Pulver, pharmaceutische, aufzubewahren 126, 90
Pustula maligna halepensis 126, 21
Pyrola umbellata, Arbutingehalt 128, 150
Pyrmonter Quelle 126, 106.
Pyropapier 125, 13
Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-citronens. Ammoniak 129, 13
Pyroxylin 125, 14

Q.

Quecksilber in Neu-Almaden in Californien 126, 9
Quecksilberbarometer 12 14
Quecksilberchlorid 127, 13
— Bereitung 128, 24
Quecksilberoxyd, löslich schmelzendem ätzenden Alk 128, 2
Quecksilbersulfid, löslich Schwefelammonium 128, 25
Quercitrin 128, 1
Quillayrinde zur Wäsche nigung 125,

R.

Rattenkraut 127, 93.
Rauchverzehrende Feuerungsanlagen 125, 130.
Redrouth, Mineralquelle, reich an Lithion 126, 123.
Reduction des Chlorsilbers 127, 71.
— der Metalloxyde durch den elektrischen Strom 125, 150.
Resorcin 127, 289.
Reuleaux'sche Presse 125, 129.
Revision, sanitätspolizeiliche, technischer Gewerbestätten 125, 80.
Rhamnus Frangula, rother Farbstoff in ders. 126, 52.
Rhodankalium 125, 113.
Roggenmehl, Nachweisung von Mutterkorn in dems. 127, 280.
Roheisen, über die beim Lösen dess. in Salzsäure entstehenden Producte 127, 268.
Rosskastanie, Gerbstoff ders. 128, 148.
Rostflecke aus der Wäsche zu bringen 125, 139.
Rothweinverfälschung 125, 282.
Rubidium aus Lithionglimmer 127, 140.
Rubidiumalaun 127, 143.
Runkelrübe, Pectinkörper in ders. 127, 282.
Runkelrüben-Spiritus 126, 178.
Rutheniumsulfid, natürliches 127, 21.
Rutylen 126, 142.

S.

Sal ammoniacum boracitic um 127, 256.
Salpeter 127, 135.
Salpetersaures Kupferoxyd 128, 245.
— Natron 127, 136.
Salpetersäure 126, 170.
— im Brunnenwasser 126, 129.
Salpetersäuregehalt der Pflanzen 127, 237.
Salzsäure, ihre Reinigung von Arsen 125, 276.
Sambucus nigra 128, 185.
Samen, ölreiche, ihre Keimung 128, 268.
Sanitätspolizeiliche Revision technischer Gewerbstätten 125, 80.
Santonin darzustellen 128, 210.
Santoninzeltchen, Bestimmung des Santoningehaltes ders. 128, 59.
Santorin, Insel, vulkanische Eruption 128, 98.
Sapanholz, rother Farbstoff dess. 128, 165.
Säuren, aus Cyanüren oxygenirter zwei- und dreiatomiger Alkoholradicale darstellbar 128, 133.
Schafexcremente 128, 45.
Schiessbaumwolle, spontane Zersetzung ders. 127, 173. 175. 177.
Schillingsfürst, Mineralwasser 126, 115.
Schminke, schwarze 125, 256.
Schönit 127, 46.
Schorlamit vom Kaiserstuhl 127, 263.
Schwefel, eine neue Eigenschaft dess. 126, 124.
Schwefelalkalien vermögen Fette zu verseifen 126, 150.
Schwefelarsen, massanalyt. Bestimmung dess. 126, 81.
Schwefelcyankalium 125, 113.
Schwefelkohlenstoff aus dem Leuchtgase zu entfernen 125, 295.
Schwefelquecksilber 128, 251.
Schwefelruthenium, natürliches 127, 21.
Schwefelsaures Kobaltoxyd 127, 92.
— Natron-Zinkoxyd 127, 66.
Schwefelsäure 125, 160.
— ihre Verbindung mit chlorsalpetriger, salpetriger Säure u. Untersalpetersäure 126, 127.
Schwefelwasserstoff-Entwickelung 126, 130.
Schweflige Säure und Wasser in höherer Temperatur 126, 126.
Schweinefleisch, Concremente in dems. 127, 205.
Seifenspiritus 126, 151.
Selengewinnung 126, 130.

Semina Wrightiae antidysentericae 127, 108.
Senföl 126, 181.
Siccatif für Oelfarben 125, 125.
Siegellack, englisches 125, 140.
Silber 128, 253.
Silbergefäss aus einem alten hellenischen Grabe 125, 256.
Silbertitrirmethode 128, 255.
Silicium-Eisen 128, 105.
Sodabereitung 127, 137.
Sogarinde 128, 163.
Specifische Gewichte der Vitriollösungen 128, 208.
— — zu bestimmen 125, 144.
Spectralanalytische Beobachtungen an Salzlösungen 125, 155.
Spectren der Gase und weissglühenden Dämpfe 125, 155.
Spiritus aus Runkelrüben 126, 178.
Spiritus, Fehler beim Abliefern dess. nach dem Rauminhalt 125, 281.
Spiritus Formicarum 126, 182.
Spiritusfässer, Dichtung ders. 125, 281.
Stärkekörner, chemische Verschiedenheit ders. 127, 274.
Stahl zu ätzen 127, 267.
Stassfurter Steinsalzwerk 127, 22.
Stassfurtit 127, 37.
Steinkohlen- u. Schieferöle zu destilliren 126, 154.
Steinsalzwerk zu Stassfurt 127, 22.
Stickoxydul in Salpetersäure und Ammoniak umzuwandeln 125, 165.
Stickstoff, Assimilation dess. aus Ammoniaksalzen 125, 187.
Stickstoffverbindungen, organische, neue Classe derselb. 125, 169.
Strahlende Wärme 125, 145.
Surrogate für Ebenholz und Elfenbein 127, 273.
— für Gutta-Percha 126, 244.

T.

Tabacksverbesserung 125, 140.
Tachhydrit 127, 36.
Talg auszuschmelzen 126, 145.
Tartramid 128, 131.
Tartraminsäure 128, 132.
Technische Gewerbestätten, ihre sanitätspolizeiliche Revision 125, 9..
Telegraphendrähte als Wetteranzeiger 125, 1..
Tellur 128, 2..
Temperaturveränderungen beim Mischen von Flüssigkeiten 125, 1..
Terephtalsäure 126, 2..
Thallium 128, 1..
— aus Lithionglimmer 127, 14..
— Giftigkeit dess. 128, 1..
— Verhalten dess. zu Sauerstoff 128, 1..
Thalliumspectrum 128, 1..
Thalliumverbindungen 1.. 1..
Theeröle, schwere, zu reinigen 126, 1..
Thonerde 127, 151, 1..
— von Eisenoxyd zu trennen 127, 7..
Thonerdehydrophosphat 127, 1..
Thymicylsäure 126, 24..
Tinctura Ferri acetici Raimacheri 126, 17..
Tinte, schwarze 126, 1..
— zum Zeichnen der Wäsche 125, 1..
Topas 121, 1..
Tourniquet, elektrisches 125, 1.. 1..
Toxikologische Beiträge 125, 1.. 1..
Traganth 126, 14..
Triäthylsulfinjodür 125, 2..
Triamylidenammoniak 1.. 1..
Trichostomum pallidisetum 128, 1..
Trinkwasser, Gase in dems. zu bestimmen 125, 1..
Trochisci Zingiberis 126, 1..
Tropfen, Gewicht eines solchen 125, 142.
Tyrosin 127, 1..
— Zersetzung dess. 126, 250.

U.

Unguentum Hydrargyri cinereum 126, 175.

Untersalpetersäure 126, 171.
Unterschwefligsaures Natron 127, 73, 79, 80, 81, 83.

V.

Vacuum, Untersuchungen über dass. 125, 142.
Valeriansäureäthyläther mit Natrium behandelt 126, 140.
Vanadinverbindungen in Sodalauge 127, 138.
Vegetation der hohen Eifel 128, 186.
Verbrennung durch unsichtbare Strahlen 125, 154.
Verbrennungsversuch 125, 255.
Verseifung der Fette durch Schwefelalkalien 126, 150.
Versteinerungen 128, 103, 186.
Vitriollösungen, specifische Gewichte ders. 128, 202.
Volksheilmittel im Orient 125, 258. — 126, 57. 218. — 128, 101. 224.

W.

Wachs, mit Paraffin verfälscht 126, 58.
Wärme, strahlende 125, 145.
Wärmeerzeugende Schwingungen 125, 145.
Wäsche, Tinte zum Zeichnen ders. 125, 126.
Wäschereinigung 125, 137.
Waldquelle zu Marienbad 126, 116.
Waldwollfabrikate 127, 134.
Wasser zu reinigen 125, 161.
— destillirte 125, 251.
Weihrauch 126, 166.
Weingährung 125, 186.
Weinsäure in Traubensäure umzuwandeln 128, 137.
Weissfärben der Wolle 125, 139.
Wetteranzeige durch die Telegraphendrähte 125, 151.
Wiederbelebung der Knochenkohle 126, 226.
Wiesenkalk 125, 248.
Wismuth 128, 243, 253.
Wismuthoxyd-Ammoniak, citronensaures 128, 140.
Wismuthoxydul löslich in schmelzendem Kalihydrat 128, 248.
Wolle weisszufärben 125, 139.
Wrightia antidysenterica, Samen ders. ein Narcoticum 127, 108.
Wrightin 128, 264.
Wurali 128, 192.
Wurmtreibende Calomel-Pastillen 125, 253.

X.

Xylochlorinsäure 128, 166.

Y.

Yttererde 127, 156.

Z.

Zahncement aus Zinkoxyd 128, 119.
Zeichnen der Wäsche 125, 126.
Zink hoch zu ätzen u. zu vergolden 128, 259.
— reducirende Kraft dess. bei Gegenwart von Alkali 128, 118.
— Wirkung dess. auf Methyljodür und Methyloxalat 125, 180.
Zinkgeräthe schön schwarz zu färben 128, 118.
Zinkoxyd, schwefelsaures Natron- 127, 66.
— zu Zahncement 128, 119.
Zinn volumetrisch zu bestimmen 126, 77.
— von Blei zu trennen 127, 77.
Zinnstaub nebst Sauerkleesalzlösung entfernt Rostflecken aus der Wäsche 125, 139.
Zinnsulfid als gelbe Malerfarbe 128, 127.
Zogarinde 128, 163.
Zucker im Harn 127, 180.
Zuckerbäckerläden, Revision ders. 125, 84.
Zuspitzen, elektrochemisches, von Metalldrähten 125, 152.
Zündholzfabriken, Phosphordämpfe darin unschädlich zu machen 126, 132.
— Revision ders. 125, 106.

Zündmasse für Zündnadelgewehre 125, 132.
Zündpillen für Zündnadelgewehre 125, 133.
Zwickauer Kohle 126, 152.
Zymotechnische Miscellaneen 128, 224.

II. Literatur und Kritik.

Althaus, Neueres Verfahren der Darstellung des Glaubersalzes und anderer Salze in Frankreich, mit Rücksicht der Benutzung der in Stassfurt u. Leopoldshall vorkommenden Salze. Angezeigt von Dr. *L. Bley* 128, 278.
Andrä, Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens 1865. Angezeigt von Dr. *Löhr* 128, 185.
A. Berthelt und E. Besser, Pflanzenkunde 1866. Angezeigt von *M. J. Löhr* 127, 294.
Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten. 1866. No. 1. 126, 187.
— — — No. 2. 127, 190.
— — — No. 3. 128, 285.
Boehnke-Reich, Arzneimittel des Thierreiches. Göttingen 1864. Angezeigt von *H. Ludwig* 128, 277.
Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharmacie etc. 14. Jahrg. 1865. Angezeigt von Dr. *L. F. Bley* 126, 164. — 127, 180.
Guibert, Victor, Histoire naturelle et médicale des nouveaux médicaments introduits dans la thérapeutique dépuis 1830 jusqu'à nos jours. 1865. Kritik v. *Th. Husemann* 128, 184.
Helwig, Das Mikroskop in der Toxikologie. Angezeigt von Dr. *Schlienkamp* 127, 188.
K. Koppe und W. Fix, Flora von Soest. 2. Auflage. 1865. Angezeigt durch Dr. *Löhr* 125, 191.
Rabenhorst, L., Flora Europaea Algarum. Sect. II. Lipsiae 1865. Angezeigt durch *E. Hampe* 125, 196.
Handbuch der physiologischen Botanik, in Verbindung mit H. de Bary, Th. Irmisch, N. Pringsheim u. J. Sachs herausgegeben von Hofmeister. 4. Band:
Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen von Prof. Julius Sachs. 1865. Angezeigt von Dr. *M. J. Löhr* 125, 187.
J. A. Schmidt, Anleitung zur Kenntniss der natürlichen Familien der Phanerogamen. 1865. Angezeigt von Dr. *Löhr* 125, 256.
Karl Schroff, Das pharmakologische Institut der Wiener Universität 1865. Angezeigt von *Th. Husemann* 126, 251.
Wach, Carl, Grundriss der pharmaceutischen Waarenkunde 1865. Angezeigt von *Carl Bley* 127, 296.

III. Autorenverzeichniss.

A.
Akin ..... 125, 144.
Albers ..... 126, 192.
Alexejeff, P. ..... 126, 239.
Althaus ..... 128, 278.
Anderson ..... 128, 164.
Ansell, G. F. ..... 126, 217.
Attfield ..... 128, 166.
B.
Baker, W. ..... 128, 169.
Barfoed C. 126, 134. — 126, 251.

Barnickel, C. W..... 125, 127.
Barth, L. 126, 248. — 127. 159. 289.
Basset, H..... 125, 288.
Bauer, A. 125, 290. — 126, 142. 165.
Bayer..... 128, 141.
Bayerl..... 125, 283.
Beane..... 126, 226.
Béchamp 125, 166. 184. 186. — 126, 156.
Becker..... 127, 256.
Begemann, C. 125, 112. — 127, 205.
Beilstein 125, 169. — 128, 144.
Beissel, Ignatz..... 128, 188.
Bender, R... 126, 84. 87. 212.
Beneke..... 127, 187.
Bennet..... 128, 121.
Beyer, A..... 126, 21.
Björklund..... 126, 151. 182.
Black..... 126, 132.
Bley, L. F..... 126, 95.
Blondeau, Ch.... 127, 175. 177.
Blumtritt..... 128, 21.
Bode, F..... 128, 144.
Böhnke-Reich 125, 248. — 128, 277.
Böttger 126, 130. — 127, 171. — 128, 259.
Bolley..... 128, 152. 165.
Bonnewyn, H. 125, 253. — 126, 90.
Boussingault..... 128, 275.
Brandegger..... 127, 171.
Brauns, W..... 126, 214.
Brescius, E..... 128, 258.
Brunner, C..... 127, 137.
Buchner..... 126, 52.
Bucholz, F. C..... 127, 66.
Buff, H. L..... 126, 145.
Buignet..... 125, 146. 175.
Burg..... 126, 148.
Busse, Arthur..... 127, 214.
Bussy..... 125, 146. 175.

C.

Cailletet, L..... 126, 230.
Calvert, F. C..... 126, 157.
— Crace..... 128, 255.
Carlier..... 125, 152.
Carius, L. 126, 146. — 128, 135.
Cauderay, H..... 125, 152.
Chislain, C..... 127, 273.
Church..... 127, 292.
Claus, A. 127, 263. — 128, 250, 251.
Close, C..... 128, 175.
Corenwinder, B..... 128, 274.
Croll, James..... 125, 141. 145.
Crookes..... 128, 123.
Cuzent..... 125, 173.

D.

Dalitzsch, O..... 126, 88.
Damour..... 127, 154.
Dancer, W..... 125, 182.
Davidis, H..... 127, 282.
Debout..... 128, 170.
Debray..... 126, 221.
Deichsel, Th..... 128, 128.
Delafontaine, Marc.... 128, 193.
Delffs..... 126, 176.
De Saint-Cricq-Casaux 125, 123.
Dessaignes..... 128, 137.
Deville, Ch. St. Cl.... 125, 151.
— St. Claire..... 126, 234.
Dietzenbacher..... 126, 124.
Dittmar, W..... 128, 110.
Dobraschinsky..... 126, 244.
Dollfuss..... 126, 144.
Domeyko, J..... 127, 261.
Dragendorff..... 126, 177. 238.
Drigin..... 126, 175.
Duclaux..... 125. 187.
Dullo 125, 139. 150. 281. 286. — 126, 124. — 127, 153. — 128, 118. 119. 245.
Dumaurel..... 125, 152.
Duppa..... 125, 181.

E.

Eckert..... 126, 114.
Eder..... 128, 285.
Edwards..... 126, 169.
Effenberger, Anton 126, 121. 122.
Ehlert, A..... 128, 186.
Erdmann, Jul..... 126, 141.
Erlenmayer..... 125, 158.

F.

Faraday..... 125, 133.
Fehling, H. von..... 127, 136.
Feldmann, C..... 125, 251.
Feller, Th..... 125, 157.
Fittig..... 126, 157. 243.
Fleury..... 128, 264.
Flückiger..... 126, 171.
Fordes... 127, 148. — 128, 243.
Fordos..... 128, 166. 257.
Fraas, H..... 128, 71.

Frankland, E. 125, 146. 180. 286. — 127, 266.
Frederking ..... 126, 174. 178.
Fresenius, R. ..... 126, 106. 231.
Freyer ..... 128, 192.
Friedel ..... 126, 135.
Friedländer ..... 127, 180.
Friedrich ..... 125, 180.
Fröhde, A. 126, 54. 193. — 127, 73. 91. 92.
Fulda, R. ..... 128, 109.

G.

Gal ..... 125, 287.
Gastell, J. ..... 128, 176.
Geitner, C. ..... 126, 126.
Gelis ..... 128, 257.
Gerlach, G. Th. ..... 128, 1. 202.
Geuther, A. 125, 29. 201. — 127, 197.
Gilm, H. von ..... 128, 260.
Girard ..... 126, 175.
Gore ..... 125, 149.
Gottlieb, J. 126, 119, 120. — 127, 184, 185.
Göppert 126, 224. — 128, 92. 237.
Göttl ..... 127, 183. 184. 186.
Götz ..... 125, 160.
Grabowsky, A. Graf .. 126, 132.
Graham ..... 125, 141.
Grandeau, L. ..... 128, 167.
Granes ..... 128, 246.
Grange ..... 127, 188.
Gräger, N. 126, 77. 81. 83. — 127, 135. 203.
Grosschopff ..... 128, 206.
Grote, K. 126, 149. — 127, 183. — 128, 137.
Groves ..... 126, 131. 178.
Grundmann ..... 126, 228.
Gurniak, P. ..... 126, 235.

H.

Haaf ..... 126, 164.
Hager 126, 164. 170. 173. 175. 178. 183.
Hahn, H. 127, 268. — 128, 105.
Haidinger, W. 127, 260. 284.
Haines ..... 128, 264.
Hallier, E. ..... 125, 193.
Hampe, E. ..... 125, 191.
Hanbury ..... 126, 166, 168.
Hartig, Th. ..... 128, 145.
Heeren ..... 125, 126.
Heiden, Ed. ..... 128, 277.
Heis ..... 128, 190.
Henkel 126, 166. 167. — 128, 164.
Heräus, C. ..... 125, 114.
Herscher ..... 126, 173.
Herrmann, H. ..... 126, 240.
Hesse, O. ..... 128, 177.
Hicks, John ..... 125, 142.
Hilger ..... 128, 107. 243.
Himly ..... 128, 257.
Himmelmann ..... 128, 150.
Hippeli ..... 128, 177.
Hirschberg, A. 125, 80. — 127, 71. 128, 224. 227.
Hirzel, G. ..... 127, 268.
Hittorff ..... 125, 155.
Hlasiwetz, H. 125, 262. — 126, 248. — 127, 159. 166. 289, 291. — 128, 156. 160. 161. 260.
Hofmann, A. E. ..... 126, 30.
Hoffmann, R. ..... 127, 168.
Holmes ..... 126, 244.
Hosäus, A. ..... 127, 237.
Houzeau, Aug. ..... 125, 276.
Howard ..... 128, 171.
Huber, C. ..... 128, 175.
Hunt, Robert ..... 127, 258.
Husemann, Aug. 128, 220. 260. — Th. 126, 184. — 127, 108. — 128, 49, 184.
Hübner, H. ..... 125, 295.

I. J.

Ihlo ..... 127, 107.
Jacobsen ..... 125, 157.
Jacoby ..... 127, 280.
Jäger, A. ..... 127, 172.
Jaffé ..... 126, 142.
Jesse ..... 126, 177.
Jung, O. ..... 127, 169.

K.

Karchner, Ed. ..... 127, 169.
Karmarsch ..... 125, 140.
Kékulé 125, 170. 171. — 128, 135.
Kemper, Friedrich .... 127, 103.
Kerner ..... 127, 172.
Klemm ..... 126, 147.
Kletzinsky 126, 136. — 128, 127.
Knop, C. A. ..... 125, 179.
Kögler, Ed. ..... 127, 173.
Kohlmann ..... 128, 67.
Kolbe ..... 128, 131.
Kraut, K. 125, 255. — 128, 215.
Kreuzhage ..... 128, 227.
Kuhlmann ..... 125, 130.

L.

Lamy..... 128, 126.
Landerer, X. 125, 115. 118. 121. 257, 258. — 126, 56. 101. 103. 218. 219. — 128, 97. 100. 101. 224. 226.
Laspeyres, H..... 127, 264.
Lea, C..... 128, 274.
Lehmann..... 127, 279.
Lermer..... 128, 224.
Lesieur, E..... 127, 150.
Lesimple..... 125, 136.
Letheby.. 126, 132. — 126, 162.
Leuchs..... 125, 278.
Levoir..... 126, 130.
Lewinstein..... 126, 161.
Lingen, von..... 126, 168.
Löhr 125, 191. — 126, 99. 101. 187. — 128, 185.
Lucas, S. de..... 127, 173.
Lucka..... 126, 116.
Ludwig, E..... 126, 117.
— H..... 127, 102.
— R..... 127, 186.

M.

Malin..... 127, 165. 166. 292.
Maly, R. L. 125, 183. — 126, 246.
Manfré..... 126, 242.
Mann..... 126, 172.
Marmé, W....128, 49. 128. 262.
Marquart..... 128, 189.
Maumené..... 127, 136.
Maurel, Du..... 125, 152.
Mayer..... 125, 141.
— H. von..... 127, 173.
Menschutkin..... 125, 294.
Meunier, S..... 128, 155. 247.
Meyer, Carl Gustav... 127, 275.
— L..... 127, 168. 188.
Michaelson, A..... 126, 138.
Miller, Allen..... 128, 122.
— W. A..... 126, 123.
Millon, E. 125, 173. — 128, 146.
Mirus, R..... 127, 193.
Mitscherlich..... 127, 265.
Mohr 127, 185. 186. — 128, 192.
Monheim, Victor..... 128, 190.
Monier..... 126, 226.
Moore, W..... 128, 246.
Moutier..... 126, 124.
Müller, Carl..... 127, 134.
— D..... 126, 159.
— H..... 126, 135.
— Hugo..... 128, 132.
— in Lippstadt..... 128, 188.

N.

Nägeli, C. W..... 127, 274.
Naquet, A..... 126, 241.
Natanson, J..... 127, 267.
Nicklès, J..... 128, 116.
Nobbe, Friedr..... 126, 1.

O.

Odling..... 126, 175.
Oefele..... 125, 292, 293.
Oeser..... 126, 241.

P.

Passavant..... 126, 161.
Payen... 126, 183. — 127, 178.
Peckolt, Th..... 127, 93.
Pelouze..... 126, 150.
Peltz..... 126, 182.
Perkin, H..... 126, 161.
Persoz..... 125, 144. 165.
Petermann, Arthur... 127, 209.
Pettenkofer, M. 125, 162. — 126, 237.
Pfaff..... 125, 159.
Pfaundler 125, 262. — 128, 156. 160.
Piccard, J..... 128, 155. 162.
Piver..... 126, 178.
Planche..... 125, 137.
Plücker..... 125, 155.
Polli..... 126, 172.
Popp, O. 127, 156. 257. — 128, 108.
Procter, W..... 128, 174.
Prokesch-Osten, Freiherr von 127, 284.

R.

Rabe..... 125, 140.
Ragsky..... 126, 116.
Rammelsberg 125, 1. — 126, 59. 74. — 127, 1. 58. 138. — 128, 6. 9. 112. 193.
Rauwez..... 125, 286.
Redtenbacher, Joseph. 127, 143.
Regnault..... 126, 154.
Reich..... 128, 285.
Reichardt, E. 126, 172. — 127, 22. — 128, 21, 45.
Reusch..... 125, 160.
Reynolds, Arthur 125, 151. — 127, 149. — 128, 256.
Riban..... 128, 150.
Rieckher 125, 223. — 126, 95. — 128, 59.
Richardson..... 125, 159.
Rochleder 127, 168. 186. — 128, 148.

Robinet..... 125, 165.
Rössler..... 128, 253.
Rose, Heinrich, Biographie 125, 1.
Rube, C..... 128, 110.

S.

Schacht, C. 125, 50. — 126, 137.
Schapringer, S..... 127, 179.
Schenk..... 126, 173.
Scherer, Freiberg..... 125, 161.
Schertel, A..... 126, 163.
Schiff, H..... 128, 173.
Schlienkamp..... 127, 190.
Schlösing, Th..... 126, 220.
Schlumberger..... 126, 161.
Schmelz, H..... 128, 144.
Schmidt, R..... 126, 160.
Schönbein..... 128, 122.
Schöne..... 127, 138.
Schorlemmer, C..... 125, 180.
Schoyen, A. 126, 140. — 128, 136.
Schrötter, A..... 127, 140.
Schülke..... 128, 186.
Schwanert, H..... 126, 243.
Schwarz, R. 125, 277. — 126, 163.
Schwarzer, Victor..... 128, 171.
Scoutetten..... 125, 264.
Secchi..... 125, 151.
Siegwart..... 127, 187.
Sillimann jun..... 125, 149.
Simpson, Maxwell..... 128, 134.
Sorauer, Paul..... 126, 193.
Spengler..... 127, 185.
Spiller, John..... 128, 256.
Sprengel, H. 125, 142. — 126, 170.
Stammer, C..... 125, 281.
Sterry Hunt..... 125, 146.
Stockes..... 125, 155. 167.
Stolba, Fr. 125, 189. — 127, 147.
Strecker 125, 169. — 127, 187.
Streng, A..... 128, 117. 245.
Stüde, Fr..... 128, 154.

T.

Tate..... 125, 142.
Tegeler, Ed..... 127, 169.
Than, Carl..... 125, 266.
Thenius, G..... 125, 134.
Thompson, Lewis..... 125, 295.
Tichborne..... 128, 170.
Tilden..... 126, 236.
Tomlinson..... 125, 141. 149.
Tollens..... 126, 157. 243.
Tyndall..... 125, 145. 146. 154.

U.

Ubags..... 128, 188.
Ulex, G. H..... 125, 72.

V.

Varrentrapp 125, 161. — 126, 229.
Verrier..... 126, 175.
Vogel..... 125, 284. — 126, 151.
Vogl..... 126, 169.
Vohl, H..... 128, 118.

W.

Wagner, E..... 125, 123.
— Rudolph 126, 239. — 128, 248.
Walton, E..... 125, 124.
Wanklyn 125, 286. — 126, 140. 141.
Warrington, R. 127, 150. — 128, 107.
Weber, R..... 126, 127. 171.
Wedding..... 127, 151.
Weintraub..... 127, 267.
Well..... 126, 132.
Weltzien, C. 125, 174 — 126, 224.
Weselsky, P..... 128, 119.
Wichelhaus, H..... 128, 188.
Wiederhold 125, 125. 133. — 128, 244.
Wiesner, Julius 126, 244. — 127, 270. 282.
Wiggers..... 126, 164. 165. 172.
Wirtgen..... 128, 186. 194.
Wittstein, G. C. 125, 242. — 127, 60. — 128, 54.
Wöhler 126, 234. — 127, 18. — 128, 246.

Z.

Zängerle, Max..... 126, 115.
Zwenger, Constantin.. 128, 150.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

Ein Präservativ gegen Cholera.

Bei dem Wiederausbruche der Cholera habe ich Grund, den methodischen Gebrauch des Chinins als Präservativ gegen dieselbe zu empfehlen.

Ich vermuthe, dass dies Mittel gegen die genannte Krankheit nicht minder wirksam ist, als die Vaccination gegen die Menschenblattern.

Erwachsene nehmen davon bei Annäherung der Epidemie (denn nach dem Ausbruch derselben am Orte könnte es für Viele zu spät sein) zunächst 24 Gran, und zwar stündlich 2 Gran; dann 3 Wochen hindurch des Morgens, Mittags und Abends 2 Gran. Nach Ablauf dieser Zeit werden nur früh und Abends 2 Gran genommen, und mit dieser Gabe wird bis nach dem Erlöschen der Seuche an dem Orte und in der Umgegend fortgefahren. Halberwachsene nehmen die Hälfte, und Kinder unter 8 Jahren, je nach der besonderen Altersstufe, etwa $^1/_4$ der angegebenen Dosis.

Für ältere Personen eignet sich die Pillenform am besten, und Kinder nehmen das Mittel in Süssholzwurzelsyrup.

Dabei versteht es sich von selbst, dass das Verhalten ein angemessenes sein muss, und die allgemein bekannten Verhaltungsregeln zur Verhütung der Cholera nicht ausser Acht gelassen werden dürfen.

Im Publikum begegnet man Vorurtheilen hinsichtlich des längere Zeit fortgesetzten Chiningebrauches und dasselbe fürchtet mancherlei Nachtheile davon. Ich kann indess versichern, dass ich die gefürchteten Nachtheile bei einer mehr als 30jährigen ärztlichen Wirksamkeit

am Krankenbette niemals beobachtet habe, und solche den Aerzten überhaupt unbekannt sind.

Zum Schlusse warne ich noch recht dringend vor dem oft wiederholten, wenn auch nur mässigen, Genusse der sogenannten Cholerabranntweine und Liqueure, die in den öffentlichen Blättern jetzt wieder so zahlreich angepriesen werden, so wie der Spirituosen überhaupt, indem solche nicht nur nichts nützen, sondern geradezu schaden und eine erhöhte Empfänglichkeit für die in Rede stehende Krankheit herbeiführen; anderer sehr erheblicher Nachtheile für die Gesundheit nicht zu gedenken.

Sie sind die Schlange in einem Blumenkorbe! Dies bezeugen alle Aerzte, die diesem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit gewidmet haben.

Endlich ersuche ich alle wohllöblichen Zeitungs-Expeditionen, welchen diese Empfehlung zu Gesicht kommen sollte, auf das Dringendste, dieselbe in die Spalten ihrer Blätter geneigtest aufzunehmen, und bin ich gewiss, dass ihnen der herzliche Dank Vieler dafür nicht fehlen wird.

Kurnik, den 28. Juni 1866.

La Roche,
ausübender Arzt und
Kreiswundarzt.

Die mir heute mittelst Postsendung zugekommene Mittheilung bringe ich hier zur Kenntniss der Leser, mit dem Wunsche, dass weitere ärztliche Prüfung die Richtigkeit bestätigen möge.

Bernburg, den 16. August 1866.

Dr. *L. F. Bley.*